



GSI-93-08
REPORT
FEBRUAR 1993
ISSN 0171-4546

**ENTWICKLUNG UND ANWENDUNG VON HPLC-
TRENNUNGEN ZUM STUDIUM VON SCHWERIONEN-
REAKTIONEN UND VON CHEMISCHEN EIGEN-
SCHAFTEN DES ELEMENTS 105**

M.K. GOBER

(Doktorarbeit, Universität Mainz)

Gesellschaft für Schwerionenforschung mbH

Planckstr. 1 · Postfach 11 05 52 · D-6100 Darmstadt 11 · Germany

**Entwicklung und Anwendung
von HPLC-Trennungen
zum Studium von
Schwerionenreaktionen und
von chemischen Eigenschaften
des Elements 105**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
vorgelegt von

Monika K. Gober
geboren in Frankfurt-Höchst

Mainz 1992

1. Berichterstatter : Prof. Dr. J. V. Kratz
2. Berichterstatter : Prof. Dr. G. Herrmann
Tag der mündlichen Prüfung : 15. Dezember 1992

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden HPLC-Methoden zur Auftrennung komplexer Kernreaktionsgemische entwickelt und angewandt. Damit wurden drei Systeme untersucht:

$^{22}\text{Ne} + ^{238}\text{U}$: Hier wurde ein Trennungsgang für die targetähnlichen Reaktionsprodukte erarbeitet. In den chemisch isolierten Fraktionen wurden die gebildeten Actiniden α - und γ -spektroskopisch nachgewiesen. Insbesondere wurde das aus der Reaktion $^{238}\text{U}(^{22}\text{Ne}, 4n)$ stammende ^{252}Fm in Ni-Folien direkt hinter dem Target sowie in der Fokalebene eines gasgefüllten DQQ-Spektrometers aufgefangen und chemisch isoliert, um so die Transmission des Spektrometers für Verdampfungsrestkerne aus Fusionsreaktionen zu bestimmen.

$^{51}\text{V} + ^{197}\text{Au}$: Bei dieser Reaktion wurde die Trennung der Lanthaniden an Kationenaustauschersäulen durch Komplexierung mit α -Hydroxiisobutyrat durchgeführt. Aus den γ -Spektren wurden Anfangsaktivitäten und Produktionsraten berechnet und die Lage der Querschnitte der Isotopenverteilungen bestimmt. Diese wurden mit der theoretisch berechneten primären Lage vor der Neutronenabdampfung verglichen. Hieraus kann die Aufteilung der Anregungsenergie auf komplementäre Fragmente in Abhängigkeit von der Ordnungszahl bestimmt werden. Während die leichten Lanthaniden etwa die Hälfte der gesamten Anregungsenergie tragen, nimmt dieser Anteil für die schwersten Lanthaniden kontinuierlich ab, ein Beweis dafür, daß in dem intermediären Doppelkernsystem kein Temperaturgleichgewicht erreicht wurde.

$^{18}\text{O} + ^{249}\text{Bk}$: Den Hauptteil der vorliegenden Arbeit bilden Untersuchungen zur weiteren chemischen Charakterisierung des Elements 105. Um Informationen über das chemische Verhalten dieses Elements zu erhalten, wurde die Extraktion in Diisobutylcarbinol, DIBC, betrachtet. Einzelne Atome der Isotope $^{262}105$ und $^{263}105$ wurden in der Reaktion $^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, xn)_{x=4,5}$ bei 99 MeV Projektilenergie synthetisiert und über ihren Spontanspaltungs- bzw. α -Zerfall sowie den α -Zerfall ihrer Tochterisotope $^{258,259}_{103}\text{Lr}$ nachgewiesen. Es wurden über tausend Reversed-Phase-Extraktionschromatographie-Trennungen in der computergesteuerten HPLC-Apparatur ARCA II durchgeführt. Die mikrochromatographischen Säulen enthielten DIBC auf einem inerten Trägermaterial.

Aus konz. HBr wurde Element 105 nur unvollständig auf den DIBC-Säulen adsorbiert, im Gegensatz zu seinem Homologen Niob und dem Pseudohomologen Protactinium, mit denen es verglichen werden sollte. Bei der anschließenden Elution mit 6 M HCl/0.0002 M HF verhielt der extrahierte Anteil sich niobähnlich. Die Ergebnisse deuten auf eine zunehmende Tendenz zur Bildung mehrfach negativ geladener Bromokomplexe in der Reihenfolge $\text{Pa} < \text{Nb} < 105$.

Darüberhinaus enthält die Arbeit auch Beiträge zu den Kernzerfallsdaten der Isotope $^{262}105$ und $^{263}105$.

Die Untersuchung der Eigenschaften der schwersten Elemente erfordert wegen ihrer kurzen Halbwertszeiten schnelle Verfahren zur Trennung und Probenpräparation. Um die normalerweise angewandte zeitraubende Prozedur des Eindampfens zur Herstellung gewichtsloser Proben für die α -Spektroskopie umgehen zu können, wurde eine Meßzelle zur direkten Elution auf die Oberfläche eines passivierten ionenimplantierten planaren Siliciumdetektors (PIPS) konstruiert. Mit dieser Zelle ist es möglich, α -Messungen aus einer ca. 20 μm dicken Flüssigkeitsschicht durchzuführen. So konnten erstmals α - und Spontanspaltungszerfälle der Isotope $^{262}105$ und $^{263}105$ nach einer Trennzeit von nur 2.5 s nachgewiesen werden. Konstruktive Mängel am PIPS konnten in der zur Verfügung stehenden Zeit jedoch nicht restlos beseitigt werden.

Inhalt

1	Einführung	6
2	Grundlagen	10
2.1	Chromatographie und Extraktion	10
2.1.1	Grundbegriffe, Kenndaten, Peakformen	10
2.1.2	Benutzte Systeme	14
2.2	Chemie mit einzelnen Atomen	23
2.3	Relativistische Effekte	25
2.4	Kernphysikalische Grundlagen	27
2.4.1	Bestimmung des Wirkungsquerschnitts	27
2.4.2	Neutroneneinfang und Aktivierung	29
2.4.3	Kurzer Überblick über Schwerionenreaktionen	30
2.5	α -Spektroskopie	39
2.5.1	Historisches	39
2.5.2	Allgemeines zu Aufbau und Funktion von Halbleiterdetektoren . . .	40
2.5.3	PIPS-Detektoren	41
3	Die Reaktion $^{22}\text{Ne} + ^{238}\text{U}$	45
3.1	Motivation	45
3.2	Das DQQ-Spektrometer NASE	47
3.3	Experimenteller Teil	49
3.3.1	Transmissionsmessungen an NASE	49
3.3.2	Bestrahlung	50
3.3.3	Chemische Trennung und Probenpräparation	50
3.3.4	Tracer	51
3.3.5	Aufarbeitung des Targetcatchers	51
3.3.6	Präparation und Messung der Proben	55
3.4	Ergebnisse und Diskussion	56
3.4.1	Chemische Ausbeuten	56
3.4.2	Zusammenfassung und Ausblick	56
4	Die Reaktion $^{51}\text{V} + ^{197}\text{Au}$	59
4.1	Einleitung und Motivation	59
4.2	Experimenteller Teil	61
4.2.1	Bestrahlung	61
4.2.2	Chemische Trennung und Probenpräparation	61
4.2.3	Messung der Proben und Spektrenauswertung	64
4.2.4	Bestimmung der chemischen Ausbeute durch Neutronenaktivierung	65
4.3	Ergebnisse und Diskussion	69
4.3.1	Chemische Ausbeuten	69
4.3.2	Wirkungsquerschnitte	69
4.3.3	Diskussion	71

5	Chemie und Zerfallseigenschaften des Hahniums	75
5.1	Einleitung und Motivation	75
5.2	Extraktionsverhalten von Niob, Tantal und Protactinium in DIBC-Halogenwasserstoffsäuresystemen	79
5.2.1	Chemikalien und Tracer	80
5.2.2	Schüttelversuche	82
5.2.3	HPLC-Versuche	94
5.2.4	Trennungen mit ARCA II	97
5.3	Chemisches Verhalten des Hahniums	101
5.3.1	Produktion und Transport von $^{262,263}_{105}\text{Ha}$	101
5.3.2	Nachweis des abgetrennten Hahniums	102
5.3.3	DIBC-Chemie mit $^{262,263}\text{Ha}$	104
5.3.4	α -HIB-Chemie	108
5.3.5	TiOA-Chemie	109
5.3.6	Gaschemie	110
5.4	Ergebnisse der chemischen Trennungen	111
5.4.1	DIBC-Chemie	111
5.4.2	TiOA-Chemie	113
5.4.3	α -HIB-Chemie	113
5.4.4	Gaschemie	114
5.4.5	Zusammenfassung und Interpretationsversuch	114
5.5	Zerfallseigenschaften von $^{262,263}\text{Ha}$	118
5.5.1	α -Spektrum bei 99 MeV Projektilenergie	118
5.5.2	Korrelierte Paare	121
5.5.3	8.49MeV- α -Emitter	124
5.5.4	Spaltungen bei 99 MeV	125
5.5.5	Das neue Nuklid ^{263}Ha	128
5.5.6	Bildungsquerschnitte	131
5.5.7	Zusammenfassung	132
6	α-Spektroskopie in Flüssigkeiten	134
6.1	Einleitung und Problemstellung	134
6.2	Vorversuche	136
6.2.1	Füllen und Entleeren der Meßzelle	136
6.2.2	Einstellen der Schichtdicke	137
6.2.3	Abdichtung des aktiven Volumens	139
6.3	Entwicklung einer Meßzelle auf der Basis fertig montierter PIPS-Detektoren	140
6.3.1	Prototyp für 450 mm ² -SPD-Detektor	140
6.3.2	Messungen von $^{212}\text{Bi}/\text{Po}$	142
6.3.3	Bestimmung des Anpreßdrucks	145
6.3.4	Meßzelle für große Detektoren	146
6.4	α -Messungen	147
6.4.1	Energieauflösung in Abhängigkeit vom Abstand	147

6.5	online- α -Messungen	151
6.5.1	Experimente 1990	151
6.5.2	Experimente 1991	154
6.6	Zusammenfassung und Ausblick	158
A	Dielektrizitätskonstante von DIBC	169
B	Tabellen	172
B 1	Hahnium	172
B 2	Bildungsquerschnitte der Lanthaniden	178

Abbildungsverzeichnis

1	Kenndaten eines Chromatogramms	12
2	Peakformen	13
3	Lanthanidentrennung	15
4	α -HIB-Strukturen	16
5	Verteilungschromatographie	19
6	Potential zwischen zwei Kernen	31
7	Klassische Trajektorien	32
8	Temperaturungleichgewicht	33
9	Reibungsfreier Nukleonentransfer	34
10	Zur Drehimpulsabhängigkeit des Potentials	35
11	Aufbau und Funktion eines Halbleiterdetektors	41
12	Herstellung von PIPS-Detektoren	42
13	Schematischer Aufbau eines PIPS-Detektors	43
14	Das Geschwindigkeitsfilter SHIP	47
15	Das DQQ-Spektrometer NASE	48
16	Trennungsgang	53
17	HPLC-System	62
18	Schema der Lanthanidentrennung	63
19	Probenträger	65
20	Isotopenverteilungen für $E = B$	72
21	Isotopenverteilungen für $E = B + 25\text{MeV}$	73
22	Ausschnitt aus der Nuklidkarte	78
23	IR-Spektrum von DIBC	80
24	Vorversuche zur Extraktion in DIBC	84
25	Das System DIBC-HCl	87
26	Das System DIBC-HBr	88
27	Das System DIBC-HI	89
28	Das System DIBC-HCl/HBr	92
29	Das System DIBC-HCl/HF	94
30	Verhalten von Niob im System DIBC-HCl/HF	95
31	Manuelle HPLC-Trennung	96
32	Die Chemie-Zentraleinheit von ARCA II	97
33	Konfiguration von arca	99
34	Targetkammer	101
35	Tracerversuch	106
36	α -Summenspektrum der DIBC-Versuche	112
37	Korrelationsdiagramme	123
38	Summenspektren von 8.3 - 8.75 MeV	126
39	Spaltuntergrund	127
40	Anregungsfunktionen	129
41	Summenspektrum der α -HIB-Trennung bei 93 MeV	129

42	Reichweite von α -Strahlen in Wasser	134
43	Plexiglaskammer #1	137
44	Füllversuche	138
45	Modell mit einstellbarer Schichtdicke	139
46	Zelle für kleine Detektoren	141
47	α -Spektren von $^{212}\text{Bi}/\text{Po}$	143
48	Explosionszeichnung des kleinen Detektors	144
49	Meßzelle für große Detektoren	146
50	Mit dem großflächigen Detektor gemessenes α -Spektrum	148
51	Gemessene und simulierte α -Spektren	150
52	Explosionszeichnung des großen Detektors	153
53	Der neu montierte WP-2700	155
54	α -Spektren von $^{226,227}\text{Pa}$ und Folgeprodukten	157
55	Zusammenhang $\text{DK}/\log\omega$	170
56	Schaltbild HP428A	170
57	DK von DIBC	171

1 Einführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden schnelle chromatographische Methoden entwickelt und eingesetzt, um Produkte aus Schwerionenreaktionen voneinander zu trennen. Dabei wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt, die hier zunächst nur kurz umrissen werden sollen: Auf der einen Seite ging es darum, möglichst alle Produkte einer Reaktion vollständig voneinander zu trennen, um aus der Verteilung ihrer Querschnitte Informationen über die Art der Reaktionskanäle zu erhalten. Andererseits war es bei den Versuchen zur Chemie des Elements 105 notwendig, ein einzelnes Produkt selektiv von allen anderen abzutrennen.

Bei Schwerionenreaktionen entsteht in der Regel ein komplexes Gemisch zumeist kurzlebiger radioaktiver Produkte. Die zugehörigen Reaktionsquerschnitte umfassen dabei häufig viele Größenordnungen. Es ist also erforderlich, sowohl für die Auftrennung aller Komponenten eines Gemischs, als auch für die Isolierung eines einzelnen Elements, ein leistungsfähiges Verfahren zu haben, das eine schnelle und selektive Trennung ermöglicht.

Die Auftrennung von Produktgemischen aus Kernreaktionen, die Elemente mit sehr niedrigem Bildungsquerschnitt neben solchen mit hohen Produktionsraten enthalten, ist ein klassisches Arbeitsgebiet der Kernchemie. Mit chemischen Methoden ist eine wesentlich bessere Trennung hinsichtlich der Ordnungszahlen möglich als mit physikalischen Verfahren, wobei wegen der hohen chemischen Ausbeuten auch seltene Reaktionskanäle erfaßt werden. Nachteilig ist dagegen, daß die klassischen chemischen Trennverfahren im Hinblick auf die meist kurzen Halbwertszeiten der zu trennenden Nuklide in vielen Fällen zu lange dauern. Einen Ausweg bietet hier der Einsatz chromatographischer Verfahren, die eine hohe Selektivität bei gleichzeitig geringem Zeitaufwand gewährleisten. Darüber hinaus liefern sie in hohem Maße reproduzierbare Ergebnisse und es besteht die Möglichkeit der Automation – Eigenschaften, welche die Chromatographie bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen zur Methode der Wahl machen.

Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bilden weitere Untersuchungen zum chemischen Verhalten des Elements 105, Hahnium (Ha). Es handelt sich dabei um das bisher schwerste Element, mit dem chemische Experimente durchgeführt wurden. Dabei gab es neben erwarteten Ergebnissen auch Überraschungen. Bei vergleichenden Untersuchungen an Hahnium, seinen Homologen Niob und Tantal sowie dem Pseudohomologen Protactinium zeigte das Hahnium einerseits bei der Adsorption an Glasoberflächen typische Verhaltensmerkmale eines Elements der fünften Nebengruppe [Gre 88], andererseits reagierte es aber nicht wie sein Homologes Tantal, sondern mehr wie Niob und Protactinium: Unter Bedingungen, bei denen das homologe Element Tantal in Methylisobutylketon, MIBK, extrahiert wird, bleibt das Hahnium ebenso wie Niob und Protactinium in der wäßrigen Phase zurück [Gre 88]. Bei Versuchen zur Extraktion im System Triisooctylamin, TiOA/HCl(HF) zeigte das Hahnium ebenfalls ein stark von dem des Tantals abweichendes Verhalten. Stattdessen besteht eine ausgeprägte Ähnlichkeit zu Niob und Protactinium, wobei das Hahnium eine intermediäre Stellung zwischen den beiden Elementen einnimmt [Kra 89]. Um nun genauer zwischen niob- und protactiniumähnlichem Verhalten differenzieren zu können, wurde die Extraktion dieser Elemente in Diisobutylcarbinol (DIBC) näher untersucht. DIBC ist ein sehr selektives Extraktionsmittel für Protactinium [Sch 64, Tra 69].

In Vorversuchen wurde das Extraktionsverhalten von Zirkon, Niob und Protactinium in DIBC systematisch untersucht. Zirkon steht hierbei als Modell für das Element 104, das ebenso wie die Actiniden vom Hahnium getrennt werden muß, um die Messungen nicht zu stören. Aufbauend auf den Ergebnissen der Vorversuche wurde ein Verfahren erarbeitet, das eine gemeinsame Extraktion von Niob und Protactinium und die anschließende, getrennte Rückextraktion der beiden Elemente ermöglicht, wobei die störenden drei- und vierwertigen Elemente abgetrennt werden. Diese Trennung wurde auf die Reversed-Phase-Chromatographie übertragen und auf dem automatischen HPLC-System ARCA II [Scä 89] implementiert. Hiermit wurden dann die Versuche mit Element 105 durchgeführt.

Aus dem, was bisher über das Verhalten des Hahniums in wäßriger Lösung bekannt ist, wird erkennbar, daß man beim Studium der schwersten Elemente in einen Bereich kommt, in dem detaillierte Prognosen über das chemische Verhalten eines Elements nicht mehr durch einfache Extrapolation der Trends im Periodensystem gestellt werden können: Auf Grund solcher „naiver“ Voraussagen hätte das Hahnium sich wie Tantal verhalten müssen, was nicht der Fall ist. Bei den Elementen am Ende des Periodensystems kann durch relativistische Effekte die Valenzelektronenkonfiguration verändert werden, so daß ihr chemisches Verhalten nicht mehr einfach aus dem der leichteren Homologen extrapolierbar ist. Mit Hilfe von relativistischen Multikonfigurations-Dirac-Fock-Rechnungen ist es möglich, die Atom- und Molekülorbitale der schwersten Elemente zu berechnen. Damit kann man die Auswirkungen relativistischer Effekte auf die Elektronenhülle quantifizieren und ihren Einfluß auf das chemische Verhalten vorherzusagen. Mit diesen Informationen ist man in der Lage, die Ergebnisse chemischer Experimente zu interpretieren. Auf der anderen Seite kann man neue Experimente auf der Basis der Ergebnisse theoretischer Rechnungen planen und mit Hilfe der experimentellen Befunde die theoretischen Vorhersagen überprüfen.

Dieses Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment ergibt sich auch bei der Betrachtung der Zerfallseigenschaften der schwersten Elemente. Deren Kenntnis erlaubt die Identifikation bekannter Isotope und eine Überprüfung der chemischen Prozedur. Andererseits ermöglichen Vorraussagen auf der Basis von Kernmodellrechnungen und Spontanspaltsystematiken, die gezielte Suche nach neuen Isotopen in chemisch isolierten Proben. Somit bedingen sich Fortschritte in der Kenntnis des chemischen Verhaltens und der Zerfallseigenschaften auch hier gegenseitig.

Betrachtet man nun die Lebensdauern dieser Nuklide, die oft nur wenige Sekunden betragen, so wird deutlich, daß es bei der Abtrennung und Probenpräparation nicht nur auf eine hohe chemische Selektivität, sondern auch auf Schnelligkeit ankommt.

Nachdem es gelungen ist, durch den Einsatz sehr schneller chromatographischer Verfahren den Zeitbedarf für eine Trennung auf wenige Sekunden zu reduzieren [Scä 92], bleibt als limitierender Faktor die Präparation gewichtsloser Proben für die α -Spektroskopie.

Aus diesem Grund wäre es wünschenswert, α -Teilchen und Spaltprodukte direkt im Eluat der chromatographischen Trennung messen zu können. Diese Möglichkeit besteht seit der Entwicklung passivierter ionenimplantierter planarer Siliciumdetektoren (PIPS). Um mit einem solchen Detektor von 2700 mm² aktiver Fläche on-line- α - und Spontanspaltungsmessungen durchführen zu können, wurde eine Meßkammer entwickelt, die es ermöglicht, den PIPS-Detektor direkt an das Chromatographiesystem ARCA II oder eine

andere kontinuierliche Chemieapparatur zu koppeln.

Neben den Experimenten zu Chemie und Zerfallseigenschaften des Hahniums wurden chromatographische Trennungen zu Reaktionsstudien eingesetzt. Hier wurde zunächst die Reaktion $^{51}\text{V} + ^{197}\text{Au}$ betrachtet. Im Mittelpunkt stand die Untersuchung der Verteilung der Anregungsenergie auf die Reaktionspartner.

Im Allgemeinen geht man davon aus, daß im Fall von dissipativen Schwerionenstößen das System bei längeren Kontaktzeiten ins thermische Gleichgewicht kommt. In diesem Fall würde sich die Anregungsenergie proportional zur Masse auf die Reaktionspartner verteilen. Dagegen wurden bereits mehrfach Abweichungen von der erwarteten Gleichgewichtsverteilung beobachtet, erstmals bei gedämpften Schwerionenstößen mit Einschußenergien um 8 MeV/u [Van 84, Soh 85]. So wurde in der Reaktion $^{56}\text{Fe} + ^{238}\text{U}$ eher eine Gleichverteilung der Anregungsenergie beobachtet, die sich erst bei höheren Energieverlusten dem Gleichgewicht annähert [Van 84]. Inzwischen gibt es eine ganze Reihe weiterer experimenteller Daten, die gegen ein Temperaturgleichgewicht sprechen. Dies gilt insbesondere für Reaktionen, die an der Barriere durchgeführt wurden [Gäg 86, Kel 87, Bel 89, Sce 90, Fun 91]. Vielmehr spricht alles dafür, daß die Aufteilung der Anregungsenergie stark von der Richtung des Massentransfers abhängt, da man neben kalt gebildeten targetähnlichen Produkten [Gäg 86, Sce 90, Fun 91] hoch angeregte Akzeptoren beobachtet hat [Soh 85, Kel 87]. Eine erste umfassende Untersuchung sowohl der projektil- als auch der targetähnlichen Produkte wurde von Keller et al. durchgeführt [Kel 87, Kel 87a]. Dabei zeigte sich in den Reaktionen ^{50}Ti , ^{54}Cr , $^{58}\text{Fe} + ^{208}\text{Pb}$ ein extremes Temperaturungleichgewicht.

Hierfür gibt es zwei unterschiedliche Erklärungsansätze, auf die in der Einleitung zu Kapitel 4 näher eingegangen wird. Der wesentliche Unterschied ist, daß nach J. V. Kratz und Mitarbeitern [Kra 88] die Verteilung der Anregungsenergie vom Massenfluß abhängig ist, während nach einer Theorie von W. Henning [Hen 88] die Massenverteilung die entscheidende Rolle spielen soll. Um zwischen den beiden vorgeschlagenen Modellen unterscheiden zu können, ist es notwendig, auch Reaktionsprodukte mit $Z < Z_{\text{Proj.}}$ und $Z > Z_{\text{Targ.}}$ zu untersuchen, um die Verteilung der Anregungsenergie auch für den Massenfluß weg von der Symmetrie bestimmen zu können. Informationen hierüber kann man aus der Analyse der Massenverteilungen gewinnen.

Die Untersuchung der Aufteilung der Anregungsenergie auf die komplementären Fragmente in Abhängigkeit von der Richtung des Massenflusses stand bei der Reaktion $^{51}\text{V} + ^{197}\text{Au}$ im Mittelpunkt. Dabei wurden erstmals auch „sub-Projektil-“ und „above-Target“-Produkte chemisch isoliert und in die Betrachtung mit einbezogen. Die Reaktion wurde zuerst direkt an der Barriere durchgeführt, anschließend wurde die Einschußenergie um 25 MeV erhöht. Um die Massen- und Ladungsverteilungen zu untersuchen, wurden die Produkte mit 4π -Geometrie in Fängerfolien gestoppt und diese anschließend chemisch aufgearbeitet [Kle 89]. Dabei wurden rund zwanzig Fraktionen isoliert, um das extrem komplizierte Spektrum, das man bei integraler Messung erhalten würde, in viele einfache Spektren aufzuteilen. Ein Teil der chemischen Prozedur ist die Isolierung und Trennung der Lanthanidenelemente und des Yttriums, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt wurde. Die Bestimmung der chemischen Ausbeuten der Lanthaniden erfolgte mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse.

Aus den Zerfallsdaten der Reaktionsprodukte wurden Bildungsquerschnitte berechnet, mit deren Hilfe die Schwerpunkte der Isotopenverteilungen für die Elemente Chlor bis Polonium bestimmt wurden. Diese Verteilungen, die ja das Bild nach der Neutronenemission repräsentieren, wurden mit berechneten Werten für die primären Fragmente verglichen. Aus dem dabei ermittelten Massendefizit kann man dann mit Hilfe von Verdampfungsrechnungen die mittlere Anregungsenergie in Abhängigkeit von der Ordnungszahl ermitteln. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur die Messungen der Lanthanidenfraktionen behandelt. Die Bestimmung der Querschnitte aller anderen Elemente, die Ermittlung der „missing mass“ sowie die Interpretation aller dieser Daten ist Inhalt der Dissertation von P. Klein [Kle 93].

Bei der Reaktion $^{22}\text{Ne} + ^{238}\text{U}$ standen andere Fragenkomplexe im Vordergrund: Anlaß für die Durchführung der Experimente war der Plan, die Transmission durch das DQQ-Spektrometer NASE bei der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), Darmstadt, auf chemischem Wege zu bestimmen. Dieses Gerät ist unter anderem für die Untersuchung „heißer“ Fusionsreaktionen mit stark asymmetrischer Target-Projektilkombination konzipiert, weil es als gasgefüllter Separator einen größeren Raumwinkel erfaßt als der Geschwindigkeitsfilter SHIP, der darüber hinaus auch bei der Wahl des Projektils limitiert ist.

Bei zwei Energien sollte der Bildungsquerschnitt von ^{252}Fm bestimmt und die Transmission gemessen werden. Zum anderen sollten die targetähnlichen Produkte mit $88 \leq Z \leq 100$ näher betrachtet werden, um Erkenntnisse zur Systematik der Transferprodukte zu gewinnen.

Durch technische Probleme bei der Durchführung der Bestrahlung konnten leider keine Ergebnisse im Hinblick auf die eigentliche Zielsetzung des Experiments gewonnen werden, so daß in dieser Arbeit nur auf die chemische Seite der Versuche eingegangen werden kann. Dabei steht die Beschreibung des für die targetähnlichen Produkte entwickelten Trennungsgangs im Mittelpunkt.

2 Grundlagen

2.1 Chromatographie und Extraktion

2.1.1 Grundbegriffe, Kenndaten, Peakformen

Man kann die Chromatographie als eine physikalisch-chemische Methode definieren, mit deren Hilfe Stoffgemische in ihre Bestandteile aufgetrennt werden können. Die theoretische Beschreibung der zugrundeliegenden Trennvorgänge erfolgt häufig in Analogie zu Extraktion und Destillation. Im Laufe der Zeit wurden eine ganze Reihe von Methoden und Verfahren entwickelt, die den unterschiedlichsten Trennproblemen Rechnung tragen. Ihnen allen ist gemeinsam, daß ein Gemisch getrennt wird, weil seine Komponenten unterschiedliche Affinitäten zur „stationären“ und zur „mobilen“ Phase eines chromatographischen Systems haben.

Die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Phasen ergibt sich aus dem Nernst'schen Verteilungssatz:

$$K_D = \frac{c_{org}}{c_{aq}} = \frac{m_{org}/V_{org}}{m_{aq}/V_{aq}} \quad (1)$$

Der Verteilungskoeffizient K_D gibt also das Verhältnis der Stoffmengen in zwei Phasen (hier: wässrig und organisch) nach der Gleichgewichtseinstellung wieder. Da in der vorliegenden Arbeit praktisch immer Radionuklide eingesetzt wurden, kann man die Masse durch die Aktivität in der entsprechenden Phase ersetzen. Mit der Gesamtaktivität A_o und $A_{org} = A_o - A_{aq}$ erhält man:

$$K_D = \frac{A_o - A_{aq}}{A_{aq}} \frac{V_{org}}{V_{aq}} \quad (2)$$

Mißt man nur die Aktivität in einer Phase, so erhält man schließlich mit dem prozentualen Aktivitätsanteil der entsprechenden Phase, $\%p = A_p/A_o$ für den Verteilungskoeffizienten:

$$K_D = \left(\frac{100}{\%p_{aq}} - 1 \right) \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (3)$$

Diese Beschreibung der Gleichgewichtseinstellung in Analogie zur Extraktion, kann man bei „Batch“-Versuchen anwenden, wobei die betrachtete Komponente einmal mit den beteiligten Phasen in Kontakt gebracht wird. Nach der Äquilibrierung und Phasentrennung wird die Verteilung und daraus der K_D -Wert bestimmt.

In einer Chromatographiesäule hat man dagegen ein dynamisches System. Die mobile Phase (Solvens) kommt ständig mit frischer stationärer Phase in Kontakt, wobei sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen immer wieder neu einstellt. Deshalb hat der K_D -Wert hier die folgende Definition:

$$K_D = \frac{V_r - V_t}{V_s} \quad (4)$$

V_r : Retentionsvolumen
 V_t : Totvolumen (freies Säulenvolumen)
 V_s : Volumen der stationären Phase

Analog kann der K_D über die entsprechenden Zeiten ausgedrückt werden:

$$K'_D = \frac{t_r - t_t}{t_s} \quad (5)$$

Große K_D -Werte bedeuten dementsprechend eine große Affinität zur stationären Phase, was zu einem großen Retentionsvolumen führt.

Ein Maßstab für die Qualität einer chromatographischen Trennung ist der Trennfaktor α , der auch als relative Retention bezeichnet wird:

$$\alpha = \frac{K_{D2}}{K_{D1}} = \frac{t'_{r2}}{t'_{r1}} \quad (6)$$

t'_r ist hierbei die Nettoretentionszeit einer Komponente. Ein weiterer wichtiger Parameter, um die Güte einer Trennung zu beurteilen, ist die Auflösung, die durch die Breite der Peaks bestimmt wird. Für zwei Peaks gleicher Breite w ist das Auflösungsvermögen gegeben durch:

$$R_{21} = \frac{V_{r2} - V_{r1}}{w} \quad (7)$$

In diesem Fall hat Komponente 2 ein größeres Retentionsvolumen als Komponente 1.

Um die Qualität einer Säule zu charakterisieren, wurden von E. Glueckauf zwei Parameter in Analogie zur fraktionierten Destillation eingeführt, wo man die Einstellung vieler Gleichgewichte entlang einer Destillationskolonne betrachtet. Die Anzahl der theoretischen Böden n wird mit Hilfe der Halbwertsbreite $FWHM$ definiert als:

$$n = 5.54 \left(\frac{t_r}{FWHM} \right)^2 \quad (8)$$

Um verschiedene Systeme vergleichen zu können, berechnet man das Höhenäquivalent h eines theoretischen Bodens (HETP, height equivalent of a theoretical plate) durch Division der Säulenlänge L durch die Zahl der Böden:

$$h = \frac{L}{n} \quad (9)$$

In Abb. 1 sind noch einmal die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung einer Trennung dargestellt.

Eluiert man eine Reihe von Komponenten mit der gleichen Elutionslösung, so beobachtet man eine zunehmende Peakverbreiterung, zum Beispiel bei der Trennung der Lanthaniden. Dieses Phänomen hat verschiedene Ursachen, deren jeweiliger Beitrag unter anderem durch die Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase bestimmt wird [Kno 72].

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Fläche der Grenzschicht zwischen stationärer und mobiler Phase, da die Austauschprozesse überwiegend durch Diffusion zwischen den beiden

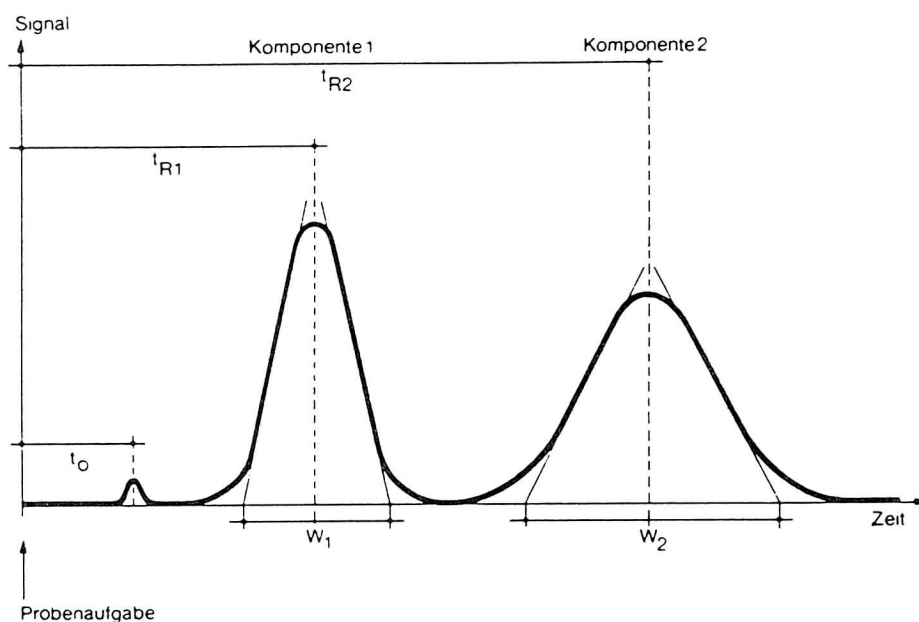


Abbildung 1: Ein Chromatogramm und seine Kenndaten.

Phasen bestimmt werden. Durch eine möglichst große Oberfläche der stationären Phase läßt sich die Qualität der Trennung entscheidend verbessern. Ermöglicht wird dies durch den Einsatz sehr feinkörniger Trägermaterialien mit Korngrößen im Mikrometerbereich. Problematisch ist dabei, daß sich der Innenwiderstand bei der Säulenchromatographie stark erhöht. Das führt dazu, daß die mobile Phase nicht mehr von selbst durchläuft, sondern mit hohen Drücken (teilweise über hundert Bar) durchgepumpt werden muß. Dies erforderte die Entwicklung spezieller Techniken. Die Bezeichnung HPLC, die ursprünglich Abkürzung für **H**igh **P**ressure **L**iquid **C**hromatography war, wird inzwischen für hochauflösende Flüssigkeitschromatographie in allen Druckbereichen benutzt, wobei das Akronym jetzt High Performance Liquid Chromatography, also Hochleistungsflüssigchromatographie bedeutet.

Ein idealer chromatographischer Peak läßt sich auf der Basis der zugrundeliegenden statistischen Prozesse als symmetrische Gaußkurve beschreiben [Hei 87, Mey 86]. Ideale Zustände sind in der Praxis ausgesprochen selten, hier treten meist Elutionskurven auf, die sich eher durch asymmetrische Gaußverteilungen, Poissonverteilungen oder Gaußverteilungen mit exponentiellem Abfall beschreiben lassen. Hierbei wird zwischen Fronting und Tailing unterschieden.

Die Peaksymmetrie wird aus praktischen Gründen in einer Höhe von zehn Prozent der Gesamthöhe bestimmt, weil bei den normalerweise benutzten Detektoren meist gewisse Schwankungen im Untergrund auftreten. Hierbei ist A die Entfernung der Peakfront zum Maximum und B die Entfernung vom Maximum bis zum Ende des Peaks. Damit definiert sich die Symmetrie als:

$$S = \frac{B}{A}$$

Im Idealfall ist $S = 1$, für $S < 1$ liegt Fronting vor, bei Werten über 1 spricht man von Peaktiling. Die Ursachen für nichtideale Peakformen sind vielfältig. Breite Peaks

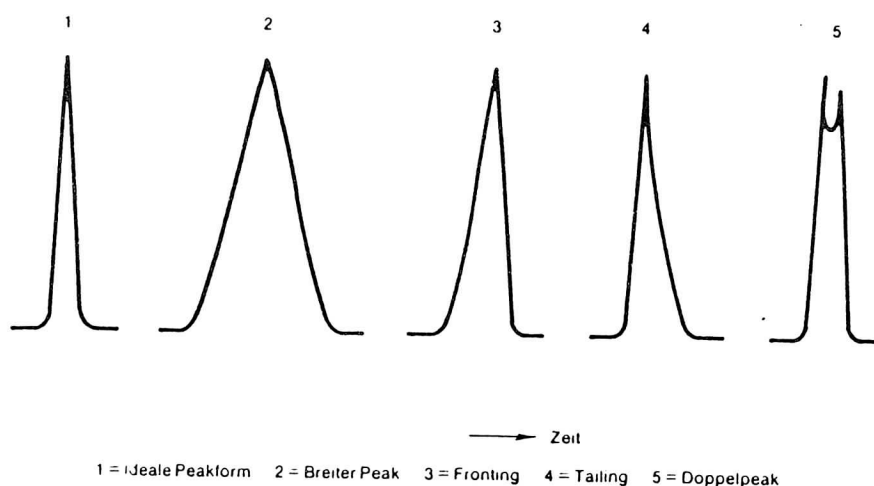


Abbildung 2: *Verschiedene Peakformen*

treten häufig dann auf, wenn die Qualität der Säule sich verschlechtert, aber auch, wenn man die Probe in einem Lösungsmittel aufgibt, das eine zu hohe Elutionskraft hat, so daß die Substanzbande sich schon am Säuleneingang verbreitert. Auch hochviskose mobile Phasen können Peakverbreiterungen zur Folge haben. Die Hauptursache für Peakfronting ist das Überladen der Säule, außerdem tritt es auf, wenn man ein zu stark eluierendes Lösungsmittel und gleichzeitig ein zu großes Volumen bei der Probenaufgabe benutzt.

Tailing ist die am häufigsten auftretende Peakdeformation. Die Hauptursache ist der Einfluß von mehr als einem Retentionsmechanismus auf die Probensubstanz. Auch wenn der Übergang von der stationären in die mobile Phase sehr langsam gegenüber der Elutionsgeschwindigkeit ist, kann es zu Tailing kommen. Doppelpeaks sind dagegen ein Zeichen für Totvolumina oder Kanalbildung in der Säule.

Nichtideale Peaks, insbesondere ein ausgeprägtes Tailing, erschweren auch die Trennung, da die Peaks sich stärker überlappen, so daß man die Retentionszeiten stark erhöhen muß, um die gleiche Trennqualität zu erzielen.

2.1.2 Benutzte Systeme

2.1.2.1 Lanthanidentrennung Bei den Lanthaniden wird vom Cer zum Lutetium die drittäußerste Elektronenschale, das 4f-Niveau, aufgefüllt. Diese hat praktisch keinen Einfluß auf das chemische Verhalten, das ja durch Art und Anzahl der Valenzelektronen geprägt ist. Die Valenzelektronenkonfiguration ist die gleiche wie beim Lanthan, $6s^2 5d^1$, so daß die Ionen sich in wäßriger Lösung praktisch nur durch ihren Radius unterscheiden. Zur Vereinfachung des Sprachgebrauchs gilt im Folgenden die Bezeichnung „Lanthaniden“ für die 4f-Elemente *und* das Lanthan.

Die bereits erwähnte große chemische Ähnlichkeit führt zu Problemen bei der Trennung der Elemente untereinander, was sich besonders bei der Anwendung klassischer Methoden zeigt. Hier waren zur Reindarstellung eines einzelnen Elements viele Tausend Fällungs- und Umkristallisationsschritte erforderlich.

Um dieses zeitaufwendige Verfahren abzukürzen und einen leichteren Zugriff auf die einzelnen Elemente zu haben, die in der Natur meist gemeinsam vorkommen [Hol 76], wurden schon relativ früh Alternativen gesucht. Als am besten geeignet erwies sich die Kombination von Ionenaustausch und Komplexbildung [Cot 80].

Dabei macht man sich zwei gegenläufige Effekte zunutze, durch deren Zusammenwirken eine Trennung erst möglich wird: Die Tendenz der dreiwertigen Lanthaniden zum Ionenaustausch nimmt mit steigender Ordnungszahl ab, Lanthan wird also fester gebunden als Lutetium. Gleichzeitig nimmt die Tendenz zur Bildung anionischer Komplexe in der gleichen Richtung zu. Daraus folgt, daß die einzelnen Elemente nacheinander vom Kationenaustauscher eluiert werden: Lutetium zuerst und Lanthan als letztes.

Der Grund für dieses Verhalten ist die Abhängigkeit von Ionenaustausch und Komplexbildung von Ladung und Ionenradius: Allgemein werden Ionen um so stärker von den funktionellen Gruppen des Austauschers angezogen, je höher ihre Ladung und je kleiner ihr Radius ist. Da dreiwertige Ionen relativ fest an den Austauscher gebunden werden, braucht man Komplexbildner, die einerseits eine schnelle Elution ermöglichen, andererseits aber nicht so stark sind, daß alle Elemente auf einmal von der Säule kommen.

Einer der am besten geeigneten Komplexbildner ist α -Hydroxiisobutyrat, α -HIB [Cho 56, Smi 56]. Ebenfalls geeignet sind Lactat [Cho 56], Ethylendiamintetraessigsäure, EDTA, oder Citrat [Cho 56a]. Um die Effizienz der Trennung zu erhöhen, kann man mit Gradientenelution arbeiten [Vob 63, Fot 67], weil bei Verwendung von nur einer Ligandenkonzentration die schweren Lanthaniden nur unvollständig getrennt werden. Die Abtrennung der leichten Elemente dauert dafür sehr lange und resultiert in sehr breiten Peaks mit ausgeprägtem Tailing, wie Abb 3 zeigt.

Bei der Ionenaustauschchromatographie benutzt man einen polymeren Träger als stationäre Phase, an den geeignete funktionelle Gruppen gebunden sind, die mit den zu trennenden Ionen in Wechselwirkung treten. Für den Austausch von Kationen setzt man meist Sulfonsäurereste, $-\text{SO}_3^-$ ein. Grundmaterial der meisten Austauscher ist ein Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymerisat. Der Divinylbenzolanteil gibt das Ausmaß der Vernetzung an und bestimmt die Eigenschaften der stationären Phase (Porengröße, Quellverhalten) mit.

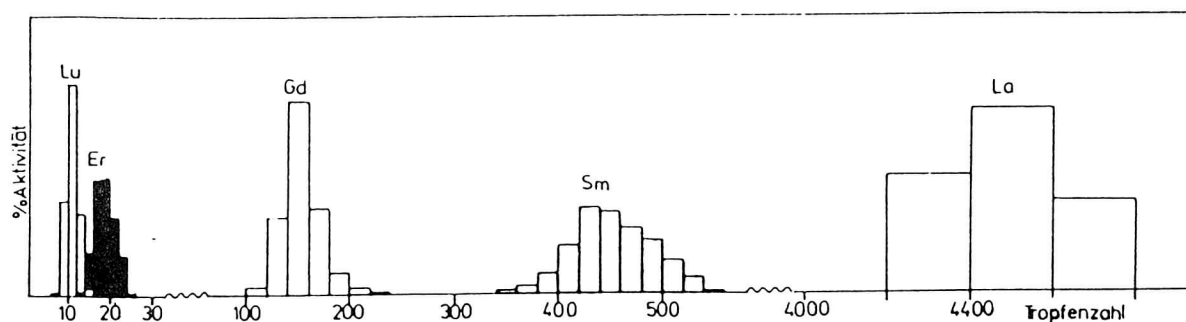


Abbildung 3: Trennung von La, Sm, Gd, Er und Lu bei 25°C mit 0.1 M α -HIB, pH = 5.0; nach 4000 Tropfen Strip mit 0.5 M α -HIB, pH = 5.

Für die dreiwertigen Actiniden, Actinium und die Transplutoniumelemente mit Ausnahme des Nobeliums, gilt dabei das gleiche wie für die Lanthaniden, so daß man zu ihrer Trennung die gleichen Verfahren anwenden kann. Wegen der ausgeprägten chemischen Ähnlichkeit kann man die Lanthaniden auch als Modellsustanzen für die Transplutoniumelemente und das Actinium einsetzen.

	r_{ion} [nm]		r_{ion} [nm]		r_{ion} [nm]
La	0.1061	Tb	0.0923	Ac	0.1120 ^b
Ce	0.1034	Dy	0.0908	Am	0.0985
Pr	0.1013	Ho	0.0894	Cm	0.0977
Nd	0.0995	Y	0.0892	Bk	0.0955 ^a
Pm	0.0979	Er	0.0881	Cf	0.0942 ^a
Sm	0.0964	Tm	0.0869	Es	0.0923 ^d
Eu	0.0950	Yb	0.0858	Fm	0.0911 ^c
Gd	0.0938	Lu	0.0848	Md	0.0896 ^c
				Lr	0.0881 ^c

Tabelle 1: Ionenradien der dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden sowie von Y^{3+} für die Koordinationszahl 6 nach [Tem 54], ^a[Hai 73], ^b[Shan76], ^c[Brü88] und ^d[Gob89].

Die in dieser Arbeit beschriebenen Trennungen wurden an stark saurem Kationenaustauscher AMINEX A6 (BioRad) in der Ammoniumform durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein mit 8% Divinylbenzol vernetztes Polystyrolharz. Die Korngröße beträgt $17.5 \pm 2 \mu m$, das Material hat eine Kapazität von 1.7 mval/ml. Die Elution erfolgte mittels wäßriger Lösungen von Ammonium- α -hydroxiisobutyrat. Die Strukturformel der freien Säure zeigt Abbildung 4.

Um die dreiwertigen Ionen zu komplexieren, braucht man relativ hohe Konzentrationen der freien Anionen, wobei gilt:

$$K_s = \frac{10^{-pH} c(L^-)}{c(Sre) - c(L^-)} \quad (10)$$

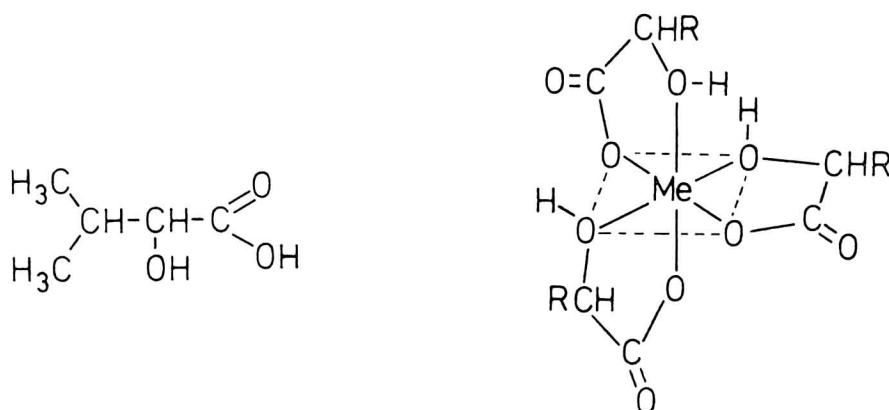


Abbildung 4: Struktur von α -Hydroxyisobuttersäure und Aufbau eines Komplexes vom Typ $[\text{Me}(\alpha\text{-HIB})_3]$

$$c(L^-) = \frac{K_S \cdot c(\text{Sre})}{K_S + c(H^+)} \quad (11)$$

Hierin ist $c(\text{Sre})$ die Einwaagekonzentration der Säure, $c(L^-)$ die Konzentration der freien Liganden und K_S die Dissoziationskonstante der α -HIB. Bei Berechnungen von $c(L^-)$ muß beachtet werden, daß die Dissoziationskonstante konzentrationsabhängig ist [Smi 56].

α -HIB kann sowohl als ein- wie auch als zweizähniger Ligand auftreten, bei der Koordination über die Carboxylfunktion und die OH-Gruppe können sich energetisch besonders begünstigte Chelatkomplexe mit fünfgliedrigen Ringen ausbilden [Ped 87]. Im Prinzip könnte die Carboxylgruppe auch selbst als zweizähniger Ligand auftreten, somit hätte man drei Koordinationsstellen im Molekül. Dies ist jedoch wenig wahrscheinlich, weil daraus durch ungünstige Bindungswinkel starke Spannungen resultieren würden.

Durch verschiedene Messungen konnte nachgewiesen werden, daß im Falle der dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden Komplexe vom Typ $[\text{MeL}_4]^-$ vorliegen [Cho 61, Hol 61]. Diffusionsmessungen ergaben, daß die Koordinationszahl der dreiwertigen Lanthaniden in wäßriger Lösung bei 25°C im Bereich um Europium von acht nach neun wechselt [Lun 81]. Bei systematischen Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen K_D -Wert, Ligandenkonzentration und Ionenradius im System α -HIB/Aminex A6 konnte gezeigt werden, daß an dieser Stelle eine Diskontinuität im normalerweise linearen Verlauf der Funktion $\log K_D$ vs. r_{ion} auftritt [Mar 69, Gob 90].

2.1.2.2 Actinidentrennung Die Actiniden, bei denen die 5f-Schale aufgefüllt wird, bieten bei weitem nicht ein so einheitliches Bild wie die Lanthaniden. Das zeigt sich besonders bei den leichten Actiniden, die viele Wertigkeitsstufen besitzen und sich eher wie Nebengruppenelemente verhalten [Mik 89]. Aus diesem Grund wurden sie nach ihrer Entdeckung zunächst in die Nebengruppen eingeordnet, entsprechend ihrem chemischen Verhalten. Erst nach Entdeckung der ersten Transurane, Neptunium ($Z=93$) und Plutonium ($Z=94$), die in ihren chemischen Eigenschaften mehr dem Uran als den 5d-Elementen Rhenium und Osmium gleichen, wurde von G.T. Seaborg zuerst 1944 die Möglichkeit der

Oxidationszustände der Actinidenelemente nach [Kat86]														
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						(2)	(2)		(2)	(2)	2	2	2	
<u>3</u>	(3)	(3)	3	3	3	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	3	<u>3</u>
	<u>4</u>	4	4	4	<u>4</u>	4	4	4	4	(4)	4?			
		<u>5</u>	5	<u>5</u>	5	5	5?		5?					
			<u>6</u>	6	6	6	6?							
				7	(7)	7?								

Tabelle 2: Die stabilsten Wertigkeitsstufen sind jeweils unterstrichen, instabile Zustände sind eingeklammert. Bei den mit einem ? versehenen Wertigkeiten bestehen Unsicherheiten.

Existenz einer Actinidenreihe analog zu den Lanthaniden in Betracht gezogen [Sea91]. Eine Zusammenstellung der Wertigkeiten der Actiniden zeigt Tabelle 2.

Während die Transplutoniumelemente mit Ausnahme des Nobeliums in wässriger Lösung An^{3+} -Ionen bilden, zeigen die leichten Actiniden in wässriger Lösung ein breites Spektrum von Wertigkeitsstufen, wobei bei Uran, Neptunium und Plutonium verschiedene Oxidationsstufen nebeneinander vorliegen können. Der Grund hierfür ist, daß die 5f- und 6d-Orbitale energetisch nahe beieinanderliegen. Außerdem sind die 5f-Orbitale wesentlich weiter vom Kern entfernt als die 4f-Orbitale der Lanthaniden, so daß die Kernanziehung in weit stärkerem Maße durch die innenliegenden Elektronen abgeschirmt wird. Somit können die 5f-Elektronen der Actiniden leichter abgetrennt werden.

Allgemein gilt, daß in den Oxidationsstufen +II, +III und +IV „einfache“ Kationen vom Typ An^{2+} , An^{3+} und An^{4+} vorherrschen, während bei den höheren Oxidationsstufen „Actinyl“-Spezies $[\text{An}(\text{V})\text{O}_2]^+$ und $[\text{An}(\text{VI})\text{O}_2]^{2+}$ dominieren, die man als Oxokomplexe auffassen kann. Im Falle der Oxidationsstufen +IV und +V treten häufig Disproportionierungsreaktionen auf.

Bei der Trennung der Actiniden wurden verschiedene Verfahren der Ionenaustauschchromatographie angewandt. Das allgemeine Prinzip dieser Methode wurde im vorangehenden Abschnitt bereits angesprochen. Das dort beschriebene System Aminex A6/ α -HIB wurde auch zur Trennung der Transplutoniumelemente eingesetzt.

Di-(2-Ethylhexyl)-orthophosphorsäure, HDEHP, ist ein flüssiger Kationenaustauscher, den man zur Extraktion einsetzen kann [Hor69]. Um ihn auch in chromatographischen Systemen benutzen zu können, gibt es ein Präparat, das aus mit HDEHP beschichteten makroporösen Polystyrolkugeln besteht (Levextrel: LEWATIT-OC 1026[®], Bayer Leverkusen). Dieses Material kann ganz analog zu den „klassischen“ Ionenaustauscherharzen eingesetzt werden. Da das HDEHP bei der Herstellung fest in die Zwischenräume der Austauscherpartikel eingebunden wird, besteht nur eine geringe Gefahr des Abwaschens vom Trägermaterial [Kau78]. Man kann Materialien dieses Typs als Bindeglieder zwi-

schen Extraktions- und Ionenaustauschchromatographie betrachten. Mit HDEHP kann man Kationen verschiedener Wertigkeitsstufen voneinander trennen. Es ist auch möglich, die dreiwertigen Actiniden und/oder Lanthaniden zu separieren. Beispiele für beide Anwendungen finden sich in Kapitel 3.

Anionenaustauscher sind völlig analog zu denen für Kationen aufgebaut. Auch hier besteht die Matrix aus einem Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymerisat, anstelle der Sulfonsäurereste fungieren basische Substituenten als funktionelle Gruppen.

Bei dem zur Untersuchung der Produkte der Reaktion $^{22}\text{Ne} + ^{238}\text{U}$ durchgeführten Trennungsgang wurde ein stark basischer Anionenaustauscher zur Auftrennung der anionischen Komplexe der leichten Actiniden eingesetzt. Dabei macht man sich einmal die unterschiedliche Stabilität der verschiedenen Oxidationsstufen und zum anderen deren unterschiedliche Tendenz zur Komplexbildung zunutze.

2.1.2.3 Isolierung von Hahnium Bei den Versuchen zur Chemie des Hahniums wurden drei verschiedene Systeme eingesetzt, wobei zwei grundsätzlich verschiedene Techniken benutzt wurden.

Elution vom Kationenaustauscher mit α -Hydroxiisobutyrat Das Verfahren wurde bereits in den vorangehenden Abschnitten beschrieben. Im vorliegenden Fall wurde es dazu eingesetzt, Ionen verschiedener Wertigkeitsstufen voneinander zu trennen: Ha^{5+} sollte von Rf^{4+} und von den dreiwertigen schweren Actiniden sowie No^{2+} getrennt werden.

Wie bereits erwähnt, werden Kationen um so besser vom Austauscher festgehalten, je kleiner und höher geladen sie sind. Gleichzeitig zeigen diese Ionen aber auch eine starke Tendenz zur Komplexbildung, so daß man fünffach positive Ionen von drei- und vierwertigen abtrennen kann: Hierzu muß man die Konzentration der freien Liganden so gering halten, daß nur Ionen vom Typ Me^{5+} komplexiert werden, während die dreiwertigen Actiniden und die Mitglieder der vierten Nebengruppe vom Austauscher festgehalten werden. Die Entwicklung dieser Chemie ist Teil der Dissertation von H.P. Zimmermann und wird dort ausführlich behandelt [Zim 92].

Verteilungschromatographie Man bezeichnet dieses Verfahren auch als Flüssig-Flüssig- oder Extraktionschromatographie, das heißt, sowohl die mobile als auch die stationäre Phase sind flüssig. Dabei kann die stationäre Phase chemisch an das Trägermaterial gebunden sein, oder der inerte Träger wird mit der stationären Phase belegt. Diese Situation ist in Abb. 5 andeutungsweise dargestellt.

Abhängig von der Polarität der beteiligten Phasen spricht man von Normalphasen-Verteilungschromatographie, wenn die stationäre Phase polarer ist als die mobile. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dagegen Reversed-Phase-(RP)-Techniken eingesetzt. Das bedeutet, daß die mobile Phase polarer ist als die stationäre. Bei den Versuchen zur Chemie des Hahniums wurden zwei verschiedene stationäre Phasen benutzt: Diisobutylcarbinol, DIBC, und Triisooctylamin, TIOA. In dieser Einführung wird auf beide Systeme relativ ausführlich eingegangen, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede darzustellen. Die

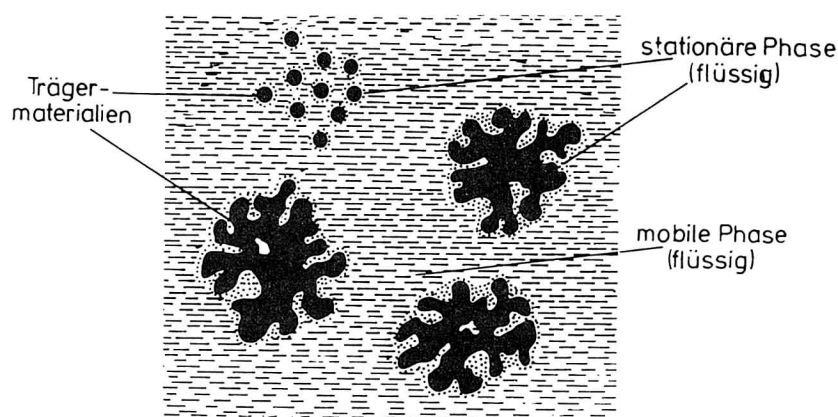


Abbildung 5: Schematische Ansicht eines Systems zur Verteilungschromatographie. Neben einem porösen Träger ist noch ein weiteres Material dargestellt, das wegen seiner geringen Korngröße ebenfalls eine sehr große Oberfläche hat.

experimentelle Realisation der TIOA-Chemie ist Thema von Diplomarbeit und Dissertation von H. P. Zimmermann [Zim 88, Zim 92], während die vorliegende Arbeit sich mit der Entwicklung einer DIBC-Chemie zur Isolierung des Hahniums beschäftigt.

Beide wurden vor der Verwendung auf ein hydrophobes Trägermaterial aufgezogen. Der Zusammenhalt zwischen dem Trägermaterial und der stationären Phase kann hierbei natürlich nie so fest sein wie bei einer chemischen Bindung, was sich unter Umständen negativ auf die Langzeitstabilität auswirkt. Außerdem hat man immer Verluste durch Abwaschen, was die Reproduzierbarkeit verschlechtert.

Andererseits kann man aus einer breiten Palette der verschiedensten Extraktionsmittel das für das jeweilige Trennproblem am geeignetsten erscheinende auswählen. Somit hat man die Möglichkeit, je nach Bedarf ohne viel Aufwand eine „maßgeschneiderte“ stationäre Phase herzustellen, wobei man Parameter wie den Beladungsgrad leicht variieren kann, so daß die oben angesprochenen Nachteile der Verteilungschromatographie mit flüssigen Phasen durch die Vielseitigkeit und die hohe Selektivität der eingesetzten Phasen bei weitem aufgewogen werden.

Nach der Einteilung von Y. Marcus [Mar 69] gehören DIBC und TIOA zu verschiedenen Klassen von Extraktionsmitteln. Dies zeigt sich am Mechanismus der Extraktion und nicht zuletzt an der Art der extrahierten Spezies. Es folgt nun zunächst eine kurze allgemeine Betrachtung zur Extraktion, anschließend werden die beiden Systeme vorgestellt.

Bei der Extraktion wird der Übergang einer Spezies zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen zur Trennung ausgenutzt. Bei den in dieser Arbeit benutzten Systemen wird der Übergang einer ionischen Spezies zwischen einer wäßrigen und einer organischen Phase betrachtet. Geladene Teilchen wechselwirken stark mit den Dipolen des Wassers, dies führt zu einer mehr oder weniger starken Hydratation. Versucht man nun, ein solches hydratisiertes Ion in eine organische Phase zu überführen, so muß der Verlust an Hydratationsenergie durch die Solvatationsenergie ausgeglichen werden. Aus diesem Grund werden Ionen nicht in unpolare Lösungsmittel extrahiert, denn dort wird keine Solvatationsenergie frei.

Man kann die beim Phasenübergang zu überwindende Energiebarriere als Funktion von Ladung, Ionenradius und Polarität des Lösungsmittels abschätzen [Mar 72]:

$$\Delta U_{aq \rightarrow org} = \frac{Z^2 e^2}{2r_{ion} (1/\epsilon_{org} - 1/\epsilon_{H_2O})} \quad (12)$$

$Z \cdot e$: Ladung des Ions

r_{ion} : Ionenradius

ϵ_{H_2O} : Dielektrizitätskonstante von Wasser

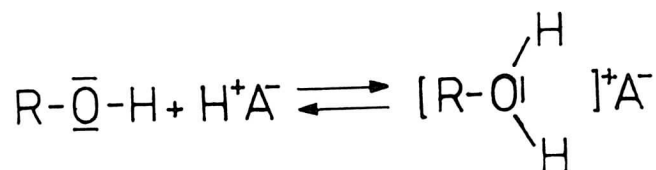
ϵ_{org} : Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

Da die Solvation in erster Linie eine elektrostatische Wechselwirkung ist, nimmt ihr Ausmaß mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zu. Trotzdem ist die Wechselwirkung geladener Teilchen mit der wäßrigen Phase so stark, daß die Ladung vor der Extraktion in irgend einer Form kompensiert werden muß, zum Beispiel durch Assoziation zu Ionenpaaren.

Im Falle des DIBC kommt es zur Extraktion durch Solvation, da seine Basizität nur schwach ausgeprägt ist. Vielmehr wird zunächst die Ladung der Ionen durch das Zusammentreten von Gegenionen ausgeglichen, das entstandene Ionenassoziat wird dann durch sekundäre Solvation extrahiert. TIOA extrahiert dagegen durch Bildung von Ionenpaaren. Dabei hat man praktisch die gleichen Verhältnisse wie bei der Verteilung zwischen einer wäßrigen Phase und einem Anionenaustauscher. Beiden Systemen gemeinsam ist, daß die verteilte Spezies an der Phasengrenzfläche gebildet wird.

Diisobutylcarbinol gehört als sekundärer **Alkohol** zu den Extraktionsmitteln, die Sauerstoff als Lewisbase enthalten. Da die Basizität nur schwach ausgeprägt ist, werden die Plätze in der inneren Koordinationssphäre des Metallions von den stärker basischen Wassermolekülen oder von anderen Anionen besetzt. Die sekundäre Solvation der hydratisierten Spezies führt dann zur Extraktion. Bei starken Säuren wird das Proton solvatisiert und zusammen mit dem Gegenion in Form eines Ionenpaares extrahiert. Dabei wird das Hydratwasser mit in die organische Phase befördert, wo dann meist eine ganze Reihe unterschiedlicher Spezies im Gleichgewicht stehen.

Generell ist das hydratisierte Proton wegen seiner starken Tendenz zur sekundären Solvation in vielen Fällen sehr gut als Gegenion geeignet. Die im Folgenden gezeigte direkte Protonierung des Extraktionsmittels und Extraktion eines Anions durch Assoziatbildung mit dem Oxoniumion findet dagegen hier nicht statt, während diese Reaktion bei den Aminen wegen ihrer höheren Basizität vorherrscht.



Die benutzten Systeme bestehen aus Metallion, Wasser, Säure und DIBC, wobei die Konzentration des Metallions verglichen mit den anderen Komponenten sehr klein ist. Die Eigenschaften der Phasen werden also durch das System Wasser/Säure/Extraktionsmittel bestimmt. Dabei spielt insbesondere die Extraktion der Säure eine wichtige Rolle. Sie wird von der Säurestärke, der Größe der Spezies und der Hydratation bzw. Solvation von Anionen und Kationen bestimmt.

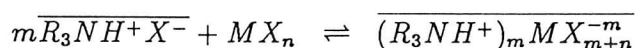
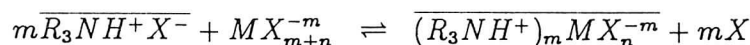
Halogenwasserstoffsäuren werden entweder als hydratisiertes Molekül (HF) oder durch Solvation des hydratisierten Hydroniummoleküls $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ extrahiert. Dabei wird HF wesentlich besser extrahiert als die anderen Halogenwasserstoffsäuren, deren Extrahierbarkeit in der Reihenfolge $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ abnimmt, während gleichzeitig die Stärke der Hydratation der Anionen zunimmt [Mar 72].

Neben neutralen, überwiegend kovalenten Metallhalogeniden werden auch negativ geladene Halogenokomplexe extrahiert. Durch Protonierung entstehen hieraus komplexe Metallhalogensäuren, die als Ionenpaare extrahiert werden, ganz analog zu den starken Mineralsäuren. Dabei sind jedoch nur relativ große, einfach negativ geladene Ionen gut extrahierbar, die wegen ihrer Größe und geringen Ladung nur schwach solvatisiert werden. Bei polynegativen Komplexen ist dagegen die elektrostatische Wechselwirkung mit der wäßrigen Phase wesentlich stärker, so daß sie selbst von relativ polaren Lösungsmitteln nicht mehr extrahiert werden können. Das trifft insbesondere auf die Fluorokomplexe zu.

Die Wirkung von **Aminen** als Extraktionsmittel beruht auf ihrer Fähigkeit, Ionenpaare zu bilden, deren Anionen gegen negativ geladene Spezies aus der Lösung ausgetauscht werden können. Dabei kommen -relativ unspezifische- elektrostatische Wechselwirkungen zum Tragen, so daß die Selektivität der Extraktion durch Parameter der wäßrigen Phase bestimmt wird. Dabei fällt die weitgehende Analogie zur Verteilung anionischer Spezies zwischen wäßrigen Lösungen und Anionenaustauschern ins Auge, die so weit geht, daß man die langkettigen aliphatischen Amine als flüssige Anionenaustauscher bezeichnen kann.

Daraus ergeben sich die Eigenschaften dieser Systeme: Im Gegensatz zu DIBC werden Ionen um so besser extrahiert, je höher sie geladen sind, gleichzeitig werden große Ionen gegenüber kleinen bevorzugt, was wiederum eine Folge der Hydratation in der wäßrigen Phase ist. Dies spielt insbesondere bei tertiären Aminen und quaternären Ammoniumsalzen eine wichtige Rolle.

Beim Extraktionsmechanismus kann man im Prinzip zwischen Ionenaustausch und Adduktbildung unterscheiden, beide Mechanismen sind thermodynamisch äquivalent [Mar 72, Dor 91]:



Ein wichtiger Konkurrenzprozeß zur Extraktion anionischer Komplexe ist die Extraktion der Säure aus der wäßrigen Phase, die auch für die Veränderungen der Extraktionsausbeute in Abhängigkeit von der Säurekonzentration mitverantwortlich ist.

Zum Schluß soll noch einmal kurz auf die Gründe für die Auswahl der bei der Untersuchung der chemischen Eigenschaften des Hahniums benutzten Extraktionsmittel eingegangen werden: Das System TIOA/HCl hatte sich in umfangreichen Vorversuchen mit einer ganzen Reihe von tertiären Aminen und quaternären Ammoniumsalzen, die in [Zim 88] ausführlich beschrieben sind, als am besten geeignet gezeigt für die Ab- und Auftrennung der Homologen des Hahniums, Niob, Tantal und Protactinium. Die Ergebnisse der Versuche zum Verhalten des Hahniums im System TIOA/HCl(HF) [Kra 89, Zim 92a] waren der Anlaß für die Durchführung der Experimente mit DIBC. Von diesem war bekannt, daß es ein sehr selektives Extraktionsmittel für Protactinium ist [Sch 64], das auch zur Trennung von Niob und Protactinium sowie Niob und Zirkon benutzt werden kann [Moo 55, Moo 56].

2.2 Chemie mit einzelnen Atomen

Bei der Untersuchung der chemischen Eigenschaften der schwersten Elemente stellt sich neben dem Problem der kurzen Halbwertszeiten auch das der niedrigen Produktionsraten. Selbst unter günstigsten Bedingungen werden nur ein bis zehn Atome pro Minute produziert. Bei den Versuchen zur Chemie des Hahniums war auf der Grundlage der bekannten Ausbeuten bei Produktion, Transport, Chemie und Nachweis abzusehen, daß nur in jedem zwanzigsten bis dreißigsten Experiment ein Atom nachzuweisen sein würde [Kra 88]. Das bedeutet, daß Chemie mit einzelnen Atomen betrieben werden muß.

An dieser Stelle ergibt sich die Frage, ob ein einzelnes Atom sich in einem chemischen System genauso verhält wie ein Ensemble von vielen Atomen, oder, von der anderen Seite betrachtet, ob Ergebnisse, die man mit einzelnen Atomen erhält, auch wirklich das Verhalten makroskopischer Mengen des betrachteten Elements widerspiegeln.

Experimentelle Untersuchungen zum Verhalten von Polonium und Astat ergaben, daß sich das Verhalten kleinster Mengen nicht vom normalen Verhalten unterscheidet [Rei 86, Rum 89]. Dabei wurden die elektrochemische Abscheidung an Silber, verschiedene Mitfällungsreaktionen, Lösungsmittlextraktion und Ionenchromatographie systematisch untersucht, wobei die Konzentration in einem weiten Bereich variiert wurde. Die ersten beiden Methoden dienten dabei als Modelle für Einstufenprozesse, während Extraktion und Chromatographie als Mehrstufenprozesse anzusehen sind. Auch mit nur vierzig Atomen ergaben sich keine ungewöhnlichen Verhaltensweisen.

Neben experimentellen Untersuchungen, welche die Problematik mehr phänomenologisch betrachten, gibt es auch theoretische Ansätze. Hierbei spielt die Frage nach der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes die entscheidende Rolle. Die Einstellung eines Gleichgewichts erfolgt durch die statistische Verteilung der in einem System vorhandenen Teilchen auf die möglichen Zustände. Dabei gilt in Systemen, die eine große Zahl von Teilchen enthalten, das Massenwirkungsgesetz. Auch auf der Ebene von Tracerkonzentrationen, die in der Regel um 10^{-8} M liegen, gelten die thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten ohne Einschränkung, vorausgesetzt, die Reaktion ist nicht kinetisch gehemmt [Gui 89]. Nach Borg und Dienes [Bor 81] werden zur Berechnung der Gleichgewichtslage konventionelle Verfahren der chemischen Kinetik und Thermodynamik mit den Gleichungen des radioaktiven Zerfalls verknüpft, daraus resultieren „wahrscheinlichste Werte“, die den durch das Massenwirkungsgesetz gegebenen „wahren“ Gleichgewichtskonzentrationen entsprechen. Die Verteilung um den wahrscheinlichsten Wert läßt sich mit Hilfe von Binomial- oder Poissonverteilungen bestimmen. Bei der Berechnung spielt die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts, ΔG^\ddagger , eine wichtige Rolle. Für ein Isotop mit einer Lebensdauer von zehn Sekunden sollte sie nicht wesentlich über 80 kJ liegen, wenn die „wahrscheinlichsten“ Werte in den Bereich der „wahren“ Werte kommen sollen. Andererseits erhält man für $\Delta G^\ddagger \leq 70$ kJ selbst für Gruppen von nur zehn Atomen „wahrscheinlichste“ Werte, die sich kaum von den für Makromengen bestimmten unterscheiden [Bor 81].

Guillaumont und Mitarbeiter [Gui 89, Gui 91] gehen noch einen Schritt weiter: In [Gui 89] wird die Frage untersucht, in wie weit das Massenwirkungsgesetz noch gilt, wenn

man es auf ein einziges Atom anwendet. Da ein Gleichgewicht durch die Verteilung einer Spezies zwischen zwei Phasen gegeben ist, ein einzelnes Atom sich zu einem Zeitpunkt aber nur in einem bestimmten Zustand befinden kann, ist die klassische Definition des Massenwirkungsgesetzes nicht mehr anzuwenden. Wenn die Lebensdauer des betrachteten Atoms hinreichend lang ist, kann es nacheinander alle möglichen Zustände besetzen und so den thermodynamisch günstigsten herausfinden. Unter dieser Voraussetzung ist es möglich, die „Gleichgewichtsverteilung“ eines einzelnen Atoms durch die Wahrscheinlichkeiten auszudrücken, das Atom in den beteiligten Phasen anzutreffen. Konkret bedeutet das, daß zur Aufstellung des Massenwirkungsgesetzes die Konzentrationen oder Aktivitäten durch Wahrscheinlichkeiten ersetzt werden müssen:

$$\begin{array}{ll} \text{Aus:} & \Delta G^\circ = -RT \ln \left(\prod a_i^{\pm \nu_i} \right) \\ \text{wird:} & \Delta G^\circ = -RT \ln \left(\prod P_{E_i}^{\pm 1} \right) \end{array}$$

Hierin sind ν_i die stöchiometrischen Koeffizienten und a_i die Aktivitäten der am Gleichgewicht beteiligten Phasen E_i . P_{E_i} ist die Wahrscheinlichkeit, das einzelne Atom in der Phase E_i anzutreffen.

Für die Praxis bedeutet das, daß der „Verteilungskoeffizient“ des einzelnen Atoms durch die Wahrscheinlichkeit gegeben ist, es in der einen oder anderen Phase anzutreffen. Benutzt man eine statische Verteilungsmethode (\rightarrow Batchversuche), muß man viele Versuche durchführen. Dynamische Verfahren wie die Chromatographie, bei denen auch ein einzelnes Atom während eines Experiments in vielen Zyklen aus Adsorption und Desorption immer wieder den Phasenraum abtasten muß, liefern auf jeden Fall ein statistisches Ergebnis, so daß man nach [Gui 89] im Grunde genommen nur ein einziges Experiment benötigen würde. Somit kann man davon ausgehen, daß ein Atom am Ende einer Chromatographiesäule im thermodynamisch günstigsten Zustand ist und daß die Beobachtungen das „wahre“ chemische Verhalten des betrachteten Elements repräsentieren [Scä 89a].

2.3 Relativistische Effekte

Die Frage nach dem Einfluß relativistischer Effekte ist bei der Untersuchung der chemischen Eigenschaften sehr schwerer Elemente von besonderem Interesse. Die Ursache für diese Effekte ist die hohe Kernladung in Verbindung mit der relativ großen räumlichen Ausdehnung der Atomkerne. Durch die Coulombkraft werden Elektronen mit endlicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort auf Bahngeschwindigkeiten beschleunigt, die nahe an die des Lichts herankommen. Das führt zu einer relativistischen Zunahme der Elektronenmasse, so daß die Elektronen stärker gebunden werden und der Radius des Orbitals abnimmt. Dieser ist nach Bohr umgekehrt proportional zur Masse des Elektrons. Mit dieser relativistischen Kontraktion geht eine Stabilisierung der kugelsymmetrischen Orbitale einher, was man als primären relativistischen Effekt bezeichnet. Gleichzeitig werden die Elektronen in den axialsymmetrischen Orbitalen stärker gegenüber der Kernanziehung abgeschirmt, das heißt, sie spüren eine geringere effektive Kernladung. Dadurch sind sie weniger fest gebunden, und die betroffenen Orbitale expandieren infolge des sekundären relativistischen Effekts.

Solche relativistischen Systeme lassen sich nach dem Formalismus von Dirac beschreiben. Die Eigenfunktionen werden durch die Hauptquantenzahl n , die Azimutalquantenzahl l , die Drehimpulsquantenzahl j und die Magnetquantenzahl m charakterisiert. Ein wichtiger Unterschied zur nichtrelativistischen Betrachtungsweise nach Schrödinger ist, daß die Bahndrehimpulsquantenzahl l und die Spinquantenzahl s keine „guten“ Quantenzahlen mehr sind, sondern nur noch deren Vektorsumme $j = l + s$. Das führt zur Spin-Orbital-Aufspaltung, die sich in einer Aufhebung der Entartung der p-, d- und f-Orbitale äußert. Auch die Orbitalformen sind anders als im klassischen Modell. Als Beispiel seien die p-Orbitale genannt, die in ein kugelsymmetrisches $p_{1/2}$ und zwei axialsymmetrische $p_{3/2}$ -Orbitale aufspalten.

Die relativistischen Effekte bewirken also, daß sich sowohl die absoluten Energien der einzelnen Orbitale als auch ihre relative Lage zueinander verschieben, gleichzeitig ändert sich die Ladungsverteilung. Dadurch beeinflusst werden wiederum die Größe von Ionenradien und Ionisierungsenergien, Elektronenaffinitäten, spektroskopische Eigenschaften und im Gefolge davon auch chemische Eigenschaften wie die Stabilität von Wertigkeitsstufen oder das Komplexbildungsverhalten.

Wie stark sich die relativistischen Effekte auswirken, hängt primär von der Kernladungszahl Z sowie vom Zusammenwirken mit der Lanthaniden- und Actinidenkontraktion ab [Mas 88]. So kann man die Stabilität des „inerten“ Elektronenpaars in Tl(I), Pb(II) und Bi(III) auf relativistische Einflüsse zurückführen, weniger drastische Effekte sind Verschiebungen in der Feinstruktur von Atomspektren, die man sogar schon bei leichteren Elementen beobachten kann [Pit 79, Pyy 79]. Im Bereich der schwersten Elemente sollten die relativistischen Effekte noch stärker ausgeprägt sein, für das Lawrencium wurde beispielsweise ein stabiler einwertiger Zustand, Lr^+ , vorausgesagt [Des 80, Bre 71, Bre 84], dessen Existenz jedoch noch nicht bestätigt werden konnte [Sce 88].

Die zur quantenmechanischen Berechnung solcher Systeme notwendigen Formalismen sind seit langer Zeit bekannt, in der Praxis erwiesen sie sich jedoch als ausgesprochen auf-

wendig und rechenintensiv. Hauptproblem ist dabei die Berechnung von Systemen mit rund einhundert Elektronen. Dazu kommt die Frage, wie man die relativistischen Effekte in der Rechnung behandelt und in wie weit man Konfigurationsmischungen berücksichtigt. Der Einsatz von Großrechnern hat es ermöglicht, mit selbstkonsistenten Dirac-Fock-Verfahren ab initio-Rechnungen auf der Basis von über hundert Einzelkonfigurationen durchzuführen. Als Beispiel sei die von Fricke und Mitarbeitern berechnete Grundzustandskonfiguration des Hahniums angeführt, die auf 142 Einzelkonfigurationen basiert [Fri 91].

Ist schon die Bestimmung der atomaren Grundzustandskonfigurationen nicht unproblematisch, so kommen weitere Komplikationen dazu, wenn man die Eigenschaften eines schweren Elements in Molekülen und Komplexen berechnen will, da dann zusätzliche Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen, die durch die chemische Bindung oder das Ligandenfeld verursacht werden. Die so erhaltenen Vorhersagen über die Elektronenstruktur und damit das chemische Verhalten der schwersten Elemente können zur Interpretation experimenteller Ergebnisse dienen. Andererseits kann man weitergehende Experimente auf der Basis quantenmechanischer Rechnungen planen, während die Ergebnisse solcher Untersuchungen wiederum als Prüfstein für die Gültigkeit der theoretischen Vorhersagen dienen können.

2.4 Kernphysikalische Grundlagen

2.4.1 Bestimmung des Wirkungsquerschnitts

Aus der Aktivität eines Reaktionsprodukts nach Bestrahlungsende läßt sich der Produktionsquerschnitt für das betreffende Nuklid berechnen:

$$\sigma = \frac{A_o}{\phi \cdot N_T \cdot (1 - e^{-\lambda t_B})} \quad (13)$$

Hierin ist A_o die Aktivität des betrachteten Reaktionsprodukts bei Bestrahlungsende, ϕ die Zahl der Projektile pro Zeiteinheit und N_T die Anzahl der Targetatome pro Flächeneinheit. Der Faktor $(1 - e^{-\lambda t_B})$ dient zur Korrektur des Zerfalls bereits gebildeter Produktkerne während der t_B dauernden Bestrahlung, λ ist dabei die Zerfallskonstante. Das Programm BEAM, das bei der Berechnung der Reaktionsquerschnitte in der Reaktion $^{51}\text{V} + ^{197}\text{Au}$ zum Einsatz kam, berücksichtigt darüberhinaus noch den Zerfall zwischen Bestrahlungsende und Meßbeginn.

Bei sehr geringen Produktionsraten kann man nicht mehr mit Aktivitäten im üblichen Sinn rechnen, weil man nur noch einzelne Zerfälle registriert. In diesem Fall kann man sich helfen, indem man in Gl. 13 $A_o = N\lambda$ setzt. Gleichzeitig muß man alle Faktoren berücksichtigen, die die Nachweiswahrscheinlichkeit beeinflussen, da ja nur ein kleiner Teil der gebildeten Kerne vom Detektor registriert wird, da ein Teil bereits während der chemischen Trennung zerfällt. Auch die Ausbeuten von Transport, Trennung und Nachweis sind nicht quantitativ, dazu kommen weitere Faktoren. Wenn man alles berücksichtigt, kommt man zu Gleichung 14 [Zim 92].

$$\sigma = \frac{N \cdot \ln 2 \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot t_A}{T_{1/2P}}\right) z_i \cdot e \cdot t_B}{\int \cdot N_{T_o} \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot t_T}{T_{1/2T}}\right) \cdot T_{1/2P} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot t_B}{T_{1/2P}}\right)\right) \cdot \varepsilon_{Det} \cdot \varepsilon_{Jet} \cdot \varepsilon_{ch}} \quad (14)$$

- N : Anzahl der registrierten Ereignisse
- N_{T_o} : Zahl der Targetatome zur Zeit der Herstellung
- t_B : Bestrahlungsdauer
- t_A : Dauer der chem. Trennung bis Meßbeginn
- t_T : Alter des Targets
- $T_{1/2P}$: Halbwertszeit des Reaktionsprodukts
- $T_{1/2T}$: Halbwertszeit des Targetnuklids
- \int : Strahlintegral (Gesamtladung)
- z_i : Ladung der Projektile
- e : Elementarladung
- ε_{Det} : Nachweiswahrscheinlichkeit der Detektoren
- ε_{Jet} : Transportausbeute
- ε_{ch} : Ausbeute der chem. Trennung

Diese Gleichung wurde in das Programm QUER [Zim 90a] implementiert, das aus den angegebenen Daten den Querschnitt berechnet. An Gl. 14 erkennt man auch den Einfluß

der einzelnen Faktoren. Hierbei muß man bedenken, daß alle Größen von den gemessenen Zeiten bis hin zur Anzahl der Targetatome teilweise mit erheblichen Fehlern behaftet sind. Um dem Rechnung zu tragen, wird in dem Programm eine vollständige Fehlerrechnung durchgeführt. Dabei wird der größtmögliche Fehler nach Gleichung 15 bestimmt.

$$\Delta\sigma = \sum_i \frac{\partial\sigma}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \quad (15)$$

Hier sind x_i die einzelnen Größen und Δx_i die entsprechenden Fehler. In Kapitel 5 wird noch einmal auf diese Thematik eingegangen.

2.4.2 Neutroneneinfang und Aktivierung

Neutronen werden von Atomkernen eingefangen oder daran gestreut. Beim Neutroneneinfang entstehen angeregte Kerne, deren Übergang in den Grundzustand mit γ -spektroskopischen Methoden nachgewiesen werden kann. Als ungeladene Teilchen können Neutronen sich einem Kern beliebig weit nähern, ohne daß die repulsive Coulombkraft auf sie wirkt. Weil die Reaktionswahrscheinlichkeit von der deBroglie-Wellenlänge des Neutrons abhängt, kann der Wirkungsquerschnitt σ_r sehr hoch sein:

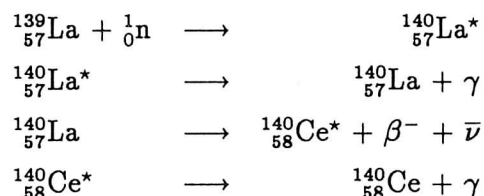
$$\sigma_r = \pi(R + \lambda)^2 \quad (16)$$

geht für thermische Neutronen mit $\lambda \gg R$ über in

$$\sigma_r = \pi \lambda^2. \quad (17)$$

Man kann die durch langsame Neutronen induzierten Reaktionen als die reinsten Vertreter von Compoundkernreaktionen auffassen.

Der häufigste Reaktionstyp ist der Einfang eines Neutrons, wobei ein angeregter Kern des bestrahlten Elements mit um eins erhöhter Massenzahl entsteht. Durch prompten γ -Emission geht dieser Kern innerhalb von 10^{-14} s in den Grundzustand über. Der entstandene Kern ist in der Regel instabil gegen β^- -Zerfall und zerfällt in angeregte Zustände des Tochterkerns. Dieser emittiert seinerseits beim Übergang in den Grundzustand γ -Quanten, die letztendlich nachgewiesen werden. Diese Abläufe seien am Beispiel des ^{139}La illustriert:



Neben den (n_{th}, γ) -Reaktionen und der neutroneninduzierten Spaltung, (n_{th}, f) , die auf schwere Kerne mit niedriger Spaltbarriere beschränkt ist, treten bei leichten Kernen auch (n_{th}, p) - und (n_{th}, α) -Reaktionen auf. Bei schweren Kernen können die beiden zuletzt genannten Reaktionstypen nur durch Neutronen mit höheren Energien induziert werden.

Bei der Neutronenaktivierungsanalyse nutzt man den linearen Zusammenhang zwischen der entstandenen Aktivität und der Anzahl der vorhandenen Targetatome aus. Mit der Aktivierungsgleichung erhält man für die Aktivität eines Elements nach Bestrahlungsende:

$$\begin{aligned} A_t &= N_T \cdot \Phi \cdot \sigma_i (1 - e^{-\lambda_i \cdot t_B}) \\ \text{mit: } N_T &= \frac{m h N_L}{M} \end{aligned} \quad (18)$$

N_T : Anzahl der Targetatome

A_t : Aktivität nach der Bestrahlungszeit t_B [s^{-1}]

Φ : Neutronenfluß [$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]

σ : Wirkungsquerschnitt [10^{-24}cm^2]

- λ : Zerfallskonstante des gebildeten Nuklids [s^{-1}]
- m : Masse des Targetnuklids [g]
- h : Isotopenhäufigkeit [%]
- M : Molmasse des Targetnuklids [$g \text{ mol}^{-1}$]
- N_L : Loschmidt'sche Zahl [mol^{-1}]

Prinzipiell ist es möglich, die Absolutmengen der in einer Probe enthaltenen Elemente zu bestimmen, dafür ist es jedoch erforderlich, alle Parameter genau zu kennen. Von besonderer Bedeutung ist die genaue Kenntnis des Neutronenflusses, der üblicherweise durch die gleichzeitige Bestrahlung eines Flußmonitors bestimmt wird. Eine Alternative sind Relativbestimmungen, wobei man mit einem unter gleichen Bedingungen bestrahlten Standard vergleicht.

2.4.3 Kurzer Überblick über Schwerionenreaktionen

Als „Schwerionenreaktionen“ bezeichnet man Kernreaktionen, bei denen ein beschleunigtes hochionisiertes schweres Atom auf ein ruhendes Target trifft. „Schwer“ sind dabei alle Kerne, deren Masse größer ist als die eines α -Teilchens. Da bei Energien im Bereich der Coulomb-Barriere die Geschwindigkeit zehn Prozent der Lichtgeschwindigkeit nicht überschreitet, kann man relativistische Effekte vernachlässigen. Gleichzeitig kann man die Bahnbewegung der Reaktionspartner mit klassischen Trajektorien beschreiben, weil die reduzierte deBroglie-Wellenlänge λ wesentlich kleiner ist als der Kernradius.

Wenn die beiden Kerne sich einander nähern, wirkt zwischen ihnen zunächst nur das (repulsive) Coulombpotential V_C , das die klassische Reaktionsschwelle (Coulomb-Barriere) definiert, die ein geladenes Projektil mindestens aufbringen muß:

$$V_C = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R_C} \quad (19)$$

R_C ist wegen der diffusen Kernoberfläche und der Reichweite der Kernkraft immer etwas größer als die Summe der Kernradien von Projektil und Target.

Mit dem Einsetzen der Kernkraft ist die „grazing“-Trajektorie definiert, diese entspricht Bahn 3 in Abbildung 7 (Streifstoß); das zwischen den beiden Kernen wirkende Zweikörperpotential setzt sich gemäß Gleichung 20 aus drei Anteilen zusammen (siehe auch Abb. 6):

$$V_{eff} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} + V_{rot}(l, R) + V_N(R) \quad (20)$$

$V_{rot}(l, R)$: Zentrifugalpotential

$V_N(R)$: Kernpotential

Das Zentrifugalpotential hängt direkt vom Bahndrehimpuls des Systems ab, es ist gegeben durch

$$V_{rot} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \quad (21)$$

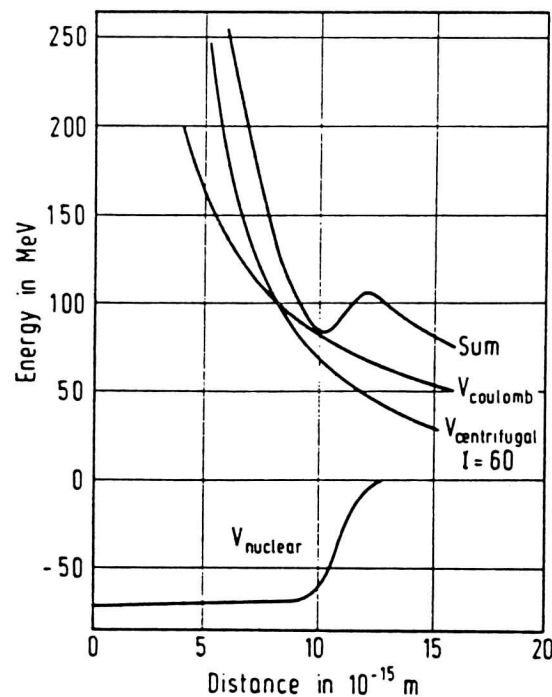


Abbildung 6: Die zum Potential beitragenden Teile und das resultierende Gesamtpotential; als Beispiel wurde $^{12}\text{C} + ^{238}\text{U}$ gewählt [Alo 74].

- l : Bahndrehimpuls
 $\mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}$: reduzierte Masse
 R : Schwerpunktsabstand

Der zu R_C gehörende Stoßparameter b_{gr} ist immer etwas kleiner als der Radius des Targets, weil das Projektil durch das Coulombpotential abgelenkt wird. Reaktionen treten auf, wenn der Stoßparameter kleiner wird als b_{gr} . Man kann die Reaktionen in Abhängigkeit vom Stoßparameter charakterisieren. Mit dem Übergang von der elastischen Streuung ($b > b_{gr}$) zu quasielastischen Reaktionen ($b \approx b_{gr}$) und zu tiefinelastischen Prozessen bis hin zur Fusion beobachtet man eine zunehmende Komplexität des Reaktionsgeschehens, die sich in den Produktverteilungen dokumentiert. Ein Beispiel ist in Abbildung 7b gezeigt.

Im Bereich um b_{gr} kommt es zu quasielastischen Reaktionen, dabei werden wenige Nukleonen in Ein- und Mehrteilchentransferprozessen ausgetauscht, die Coulomb-Barriere wird nicht überschritten. Man kann diesen Prozeß auch als Abprallen des Projektils von der äußeren Barriere beschreiben [Rei 92]. Wenn die Barriere überwunden wird, hat das System mehrere Möglichkeiten zum Weiterreagieren, auf die in den folgenden Abschnitten kurz eingegangen werden soll.

2.4.3.1 Tief-inelastische Reaktionen Dieser Reaktionstyp ist gekennzeichnet durch in der Nähe des grazing-Winkels gepeakte Winkelverteilungen der Produkte und den Austausch einiger Nukleonen zwischen den Partnern. Dabei wird die Eingangskanalbarriere überschritten, das System befindet sich aber stets außerhalb der Spaltbarriere, so daß es sich nach einer gewissen Zeit wieder trennt. Während der Reaktion kommt es zur Bildung eines Halses, durch den Nukleonen ausgetauscht werden. Gleichzeitig befindet sich

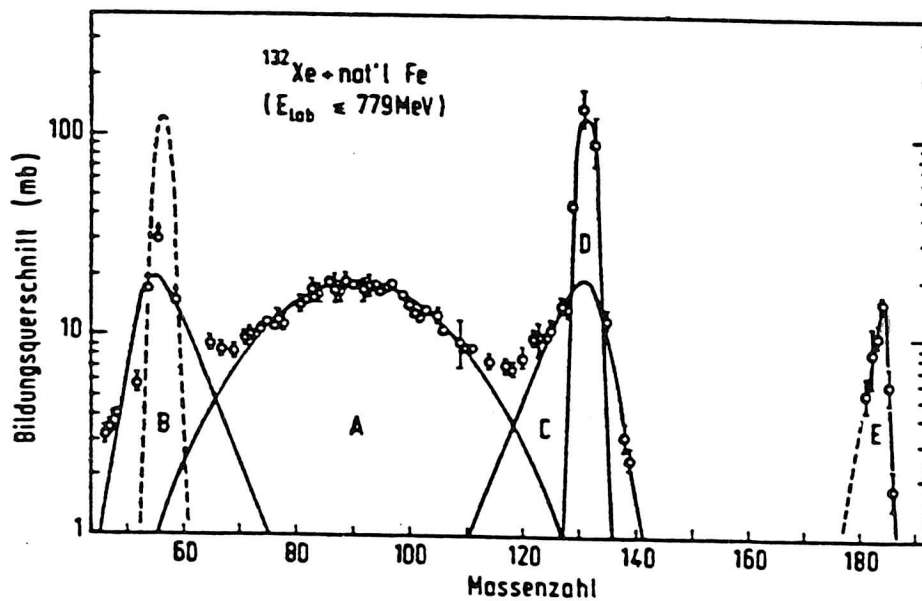
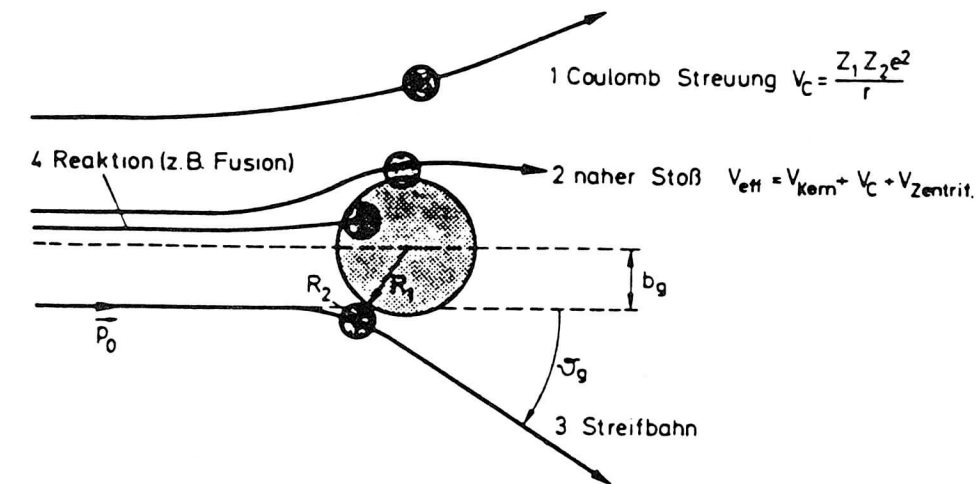


Abbildung 7: a) Klassische Trajektorien für verschiedene Schwerionenreaktionen und b) Beispiel für eine experimentell ermittelte Massenverteilung; hierin bedeutet: A: Fusion-Spaltung, B,C: tiefinelastische Stöße (DIC), D: quasi-elastische Stöße (QEC) und E: Fusion [May84]

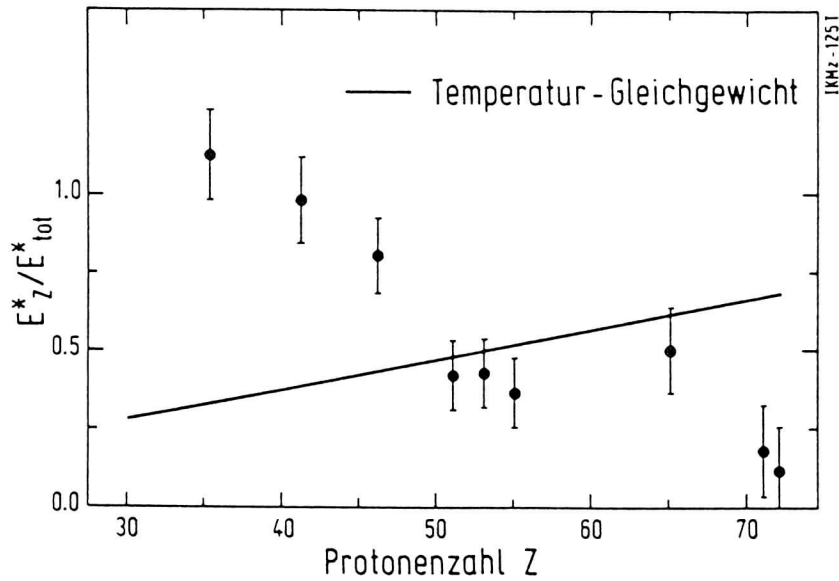


Abbildung 8: Verteilung der Anregungsenergie auf die Produkte der Reaktion $^{54}\text{Cr} + ^{208}\text{Pb}$. Die durchgezogene Linie entspricht dem für ein Temperaturgleichgewicht erwarteten Verlauf. [Kel87].

das ganze System in Rotation. Durch den Nukleonenaustausch kommt es zu einer hohen inneren Anregung der Produkte. Insgesamt gesehen handelt es sich um einen diffusionskontrollierten zeitabhängigen Prozeß, bei dem aber wegen der kurzen Reaktionszeiten für viele Freiheitsgrade kein statistisches Gleichgewicht erreicht wird. Als einziger Freiheitsgrad wird die N/Z -Verteilung äquilibriert, während Massen- und Energieverteilung weit vom Gleichgewichtszustand entfernt sind. Die ablaufenden Prozesse kann man mit Hilfe von Transportmodellen qualitativ beschreiben (Markow-Approximation, Fokker-Planck-Gleichung).

Bei genügend langen Kontaktzeiten, wenn, verbunden mit einem großen Massenfluß, die Energie vollständig dissipiert ist, sollte das System auch das Temperaturgleichgewicht erreicht haben. Dieser Zustand der vollständigen Energiedissipation ist bei der Quasispaltung erreicht. Bei Untersuchungen der Systeme ^{50}Ti , ^{54}Cr , $^{56}\text{Fe} + ^{208}\text{Pb}$ [Kel 87, Kel 87a] zeigte sich jedoch, daß die Verteilung der Anregungsenergie auf die Reaktionspartner weit vom thermischen Gleichgewicht entfernt ist, vor allem, wenn die Reaktion direkt an der Barriere durchgeführt wird. In diesem Fall ist die Relativgeschwindigkeit gleich Null, das ist gleichbedeutend mit der ursprünglichen Abwesenheit einer Reibungskraft.

In einer ganzen Reihe von weiteren Experimenten wurde dabei eine vom Massenfluß abhängige Verteilung der Anregungsenergie beobachtet [Gäg 86, Kel 87, Sce 90, Fun 91, Bel 89], wobei der Akzeptor den größten Teil der Anregungsenergie erhält, während der Donator kalt bleibt. Man kann dieses Verhalten durch einen hochgeordneten, reibungslosen Transport von Nukleonen aus den höchsten Orbitalen des Donators in unbesetzte Orbitale des Akzeptors erklären. Dabei bleibt beim Donator ein „kaltes“ Core zurück,

während der Akzeptor so viele Teilchen-Loch-Anregungen erhält, wie Teilchen transferiert worden sind [Vol 78].

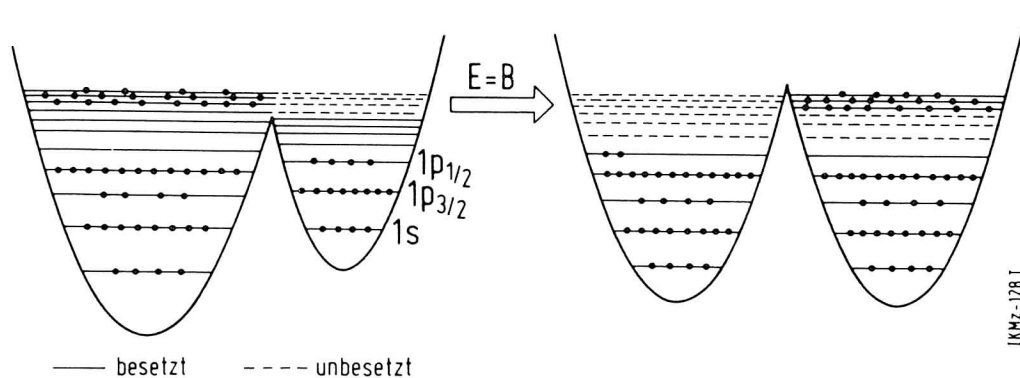


Abbildung 9: Schematische Darstellung des kalten, reibungsfreien Transfers von Nukleonen aus besetzten Orbitalen des Targets in unbesetzte Orbitale des Projektils (nach [Kra 88])

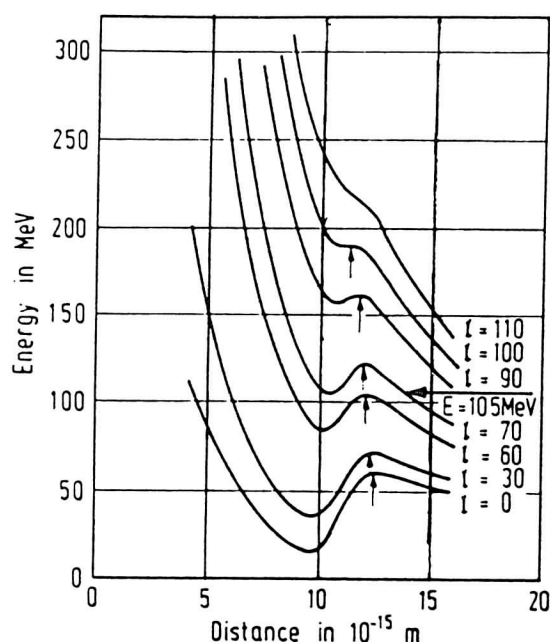


Abbildung 10: Einfluß des Drehimpulses auf die Form des zwischen zwei Kernen wirkenden Potentials. Oberhalb von $100 \hbar$ verschwindet das „pocket“ vollständig, so daß die Fusion der Reaktionspartner nicht mehr möglich ist [Alo 74].

2.4.3.2 Fusion Für relativ zentrale Stöße (oder nicht zu große Bahndrehimpulse) kann es zur Fusion kommen. Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein eines lokalen Minimums im Potential, diese „Tasche“ („pocket“) wird durch die äußere Barriere abgegrenzt. Wenn der Drehimpuls des Systems groß wird, füllt die Potentialmulde sich auf und oberhalb eines kritischen Drehimpulses kann es nicht mehr zur Fusion kommen. Diese Situation ist in Abbildung 10 illustriert, wo das bereits in Abbildung 7 gezeigt Potential für $^{12}\text{C} + ^{238}\text{U}$ noch einmal für verschiedene Drehimpulse dargestellt ist. Der zum verschwinden der Potentialmulde korrespondierende Drehimpuls, l_{crit} , darf also nicht überschritten werden.

Im Modell der rotierenden Flüssigkeitstropfen tritt dieser Fall ein, wenn die Oberflächenspannung nicht mehr in der Lage ist, Zentrifugalkraft und Coulombkraft auszugleichen, die beide das System auseinandertreiben. Für die Spaltbarkeit (fissility) im Eingangskanal gilt:

$$X_{\text{eff}}(l) = \frac{F_C + F_l}{F_N} \quad (22)$$

X_{eff} : effektive Spaltbarkeit im Eingangskanal

F_N : Kernkraft (attraktiv)

F_C : Coulombkraft (repulsiv)

F_l : Zentrifugalkraft (repulsiv)

Für $X_{eff} = 1$ verschwindet die Spaltbarriere und die beiden Kerne trennen sich wieder, nachdem sie Energie und Nukleonen ausgetauscht haben.

Die klassische Vorstellung von einer statischen Fusionsbarriere muß allerdings modifiziert werden, da es eine Reihe von Effekten gibt, die sich auf diesem Wege nicht erklären lassen. So wurden in einer Reihe von Reaktionen erhöhte Fusionsquerschnitte bei Energien unterhalb der Barriere beobachtet (vergl. [Gäg 88]). Man kann diese Effekte durch eine Verteilung von Fusionsbarrieren um eine mittlere Barriere erklären [Rei 82]. Solche Fluktuationen im Potential kann man mit kollektiven Oberflächenschwingungen der beteiligten Kerne erklären. Sie treten auch auf, wenn deformierte Kerne an der Reaktion beteiligt sind, oder wenn es zu Kopplungen mit anderen Reaktionskanälen kommt.

Es gibt aber auch gegenläufige Tendenzen: Sobald die beiden Kerne sich berühren, beginnt der Austausch von vielen Nukleonen, dabei bildet sich ein Hals zwischen den beiden Partnern aus. Gleichzeitig werden Energie und Drehimpuls dissipiert. Die auf diese Art verbrauchte Energie steht nicht mehr zum Überwinden der Barriere zur Verfügung. Um diesen Verlust auszugleichen, muß man dem System zusätzliche kinetische Energie zuführen, den „Extra-Push“ [Swi 82]. In diesem Fall reicht das einfache Überqueren der Barriere nicht aus, sondern es spielen zusätzliche Freiheitsgrade eine Rolle. Nach [Swi 82] wird die Potentialenergiefläche, auf der das System sich bewegt, durch die Parameter Halsdicke, Deformation und Massenassymetrie bestimmt. Ein ausgezeichneter Punkt ist der „bedingte Sattelpunkt“, der mit Hilfe des Extra-Push überwunden werden muß. Entscheidend ist die Kompaktheit des Systems am bedingten Sattelpunkt im Vergleich zur Kompaktheit am Berührungspunkt, deren Verhältnis durch den Spaltbarkeitsparameter wiedergegeben wird:

$$X_{eff} = \left(\frac{Z^2}{A} \right)_{eff} \left(\frac{Z^2}{A} \right)_{crit}^{-1} \quad (23)$$

Ein Extra-Push ist nötig, wenn X_{eff} einen Schwellenwert von $X_{thresh} \approx 0.7$ überschreitet. Wenn das System den bedingten Sattelpunkt überschritten hat, kann es zur Quasi-Spaltung kommen. Bei diesem Reaktionstyp ist die Energiedämpfung maximal, die Massenverteilung ist nahezu symmetrisch. Die Winkelverteilung ist dagegen asymmetrisch, weil die Lebensdauer des Systems von der Größenordnung der Rotationsperiode ist [Lüt 86].

Zur Compoundkernbildung kommt es erst, wenn das System auch den bedingten Sattelpunkt überschritten hat. Dieser ist identisch mit der Spaltbarriere des Endzustandes. Ein wichtiger Parameter ist hierbei die mittlere Spaltbarkeit X_m , für die gilt:

$$X_m \cong \sqrt{X_{eff} \cdot X_{CN}}, \quad (24)$$

wobei X_{CN} die „Fissility“ des entstehenden Compoundkerns ist. Auch für X_m gibt es einen Schwellenwert X_{diff} , dessen Überschreiten einen „Extra-Extra-Push“ zum Überwinden des unbedingten Sattelpunkts notwendig macht. Die Folge dieser dynamischen Fusionsbehinderung ist, daß die Fusionswahrscheinlichkeit an der Standardbarriere um Größenordnungen abnehmen kann.

Dem Extra-Push-Konzept liegt ein makroskopisches Reibungsmodell zugrunde [Swi 81, Blo 86]. Im Rahmen einer mikroskopischen Theorie [Nör 81] wird die Erhöhung der Barriere durch reversible diabatische Teilchen-Loch-Anregung verursacht. In diesem Modell

werden auch Kernstruktureffekte berücksichtigt. Demgegenüber wird im Oberflächenreibungsmodell die Kopplung vieler Zustände und damit ein mittleres Verhalten betrachtet [Gro 81, Frö 84].

Zusammenfassend kann man sagen, daß ein System auf dem Weg zur Fusionierung drei kritische Punkte überwinden muß: den Kontaktpunkt sowie den bedingten und unbedingten Sattelpunkt. Zwischen diesen Punkten kommt es zur Konkurrenz mit binären Reaktionen wie tiefinelastischen Prozessen oder Quasi-Spaltung. In einer neuen Arbeit von Reisdorf und Mitarbeitern [Rei 92] wird ausführlich auf diese Problematik eingegangen.

Einen Schwellenwert für das Einsetzen der Fusionsbehinderung liefert das Produkt der Ordnungszahlen der Reaktionspartner. Oberhalb von $Z_1 Z_2 \approx 1600$ beobachtet man in zunehmendem Maße das Einsetzen dynamischer Effekte, die den Fusionsquerschnitt herabsetzen. Daraus folgt, daß bei sehr asymmetrischen Systemen wie zum Beispiel $^{18}\text{O} + ^{249}\text{Bk}$ oder $^{22}\text{Ne} + ^{238}\text{U}$ keine dynamische Fusionsbehinderung zu erwarten sein sollte.

Stattdessen wird in diesen Fällen der Querschnitt durch Ausgangskanaleffekte begrenzt. Da die zur Überwindung der Barriere notwendige Energie größer ist als der Q-Wert der Reaktion, erhält man angeregte Produkte, deren minimale Anregungsenergie gegeben ist durch:

$$E_{min}^* = E_B + Q_{gg} \quad (25)$$

E^* : Anregungsenergie

E_B : Fusionsbarriere

Q_{gg} : Q-Wert der Reaktion

Bei den erwähnten Systemen mit stark asymmetrischer Target-Projektil-Kombination liegt die Anregungsenergie typischerweise bei 40 – 50 MeV, man spricht auch von „heißer“ Fusion. Der angeregte Compoundkern hat verschiedene Möglichkeiten, sich zu stabilisieren, entweder durch Emission von Teilchen oder durch prompte Spaltung. Im Falle der schwersten Elemente geht, bedingt durch die niedrigen Spaltbarrieren, der größte Teil der primär gebildeten Produkte durch Spaltung verloren. Der Querschnitt σ_{ER} für die Bildung von Verdampfungsrestkernen ist gegeben durch:

$$\sigma_{ER} = \sigma_{CN} P_{xn}(E^*, l) \cdot \left(\frac{\Gamma_n}{\Gamma_{tot}} \right)_i (E^* l) \quad (26)$$

σ_{CN} : Fusionsquerschnitt

P_{xn} : Wahrscheinlichkeit zur Emission von x Neutronen

$(\Gamma_n/\Gamma_{tot})_i$: Wahrscheinlichkeit zur Emission des i-ten Neutrons
relativ zur Summe aller anderen Reaktionskanäle

Da für schwere Elemente die Spaltung der dominierende Reaktionskanal ist, kann man näherungsweise $\Gamma_f = \Gamma_{tot}$ setzen. Für das Verhältnis der relativen Breiten gilt dann:

$$\frac{\Gamma_n}{\Gamma_f} \simeq \exp \left(- \left(\frac{B_f - B_n}{T} \right) \right) \quad (27)$$

B_f : Spaltbarriere
 B_n : Bindungsenergie des letzten Neutrons
 T : Temperatur

Die Abdampfung eines Neutrons entspricht einem Energieverlust von rund 10 MeV, gleichzeitig finden rund einhundert Spaltungen statt. Das bedeutet, daß beispielsweise bei der 5n-Reaktion, die zum ^{262}Ha führt, nur einer von 10 Milliarden der gebildeten Compoundkerne überlebt. Konkurrenzprozeß zur Spaltung ist die Emission von Neutronen und, in untergeordnetem Maßstab, die Abdampfung geladener Teilchen wie Protonen oder α -Partikel. Obwohl die Emission von α -Partikeln nur rund ein Prozent aller abgedampften Teilchen ausmacht [Alo 74], können die Querschnitte der αxn -Kanäle gegenüber den xn-Kanälen dominieren. Dabei muß jedoch klar unterschieden werden zwischen der Compoundkernbildung mit anschließender Abdampfung von Neutronen und geladenen Partikeln einerseits sowie Reaktionen, in denen durch die nukleare Anregung beim Überwinden des Coulombwalls das Projektil *vor* der Compoundkernbildung aufgespalten wird. Diesen Prozess bezeichnet man als „incomplete fusion“. Dabei zerfällt - vorwiegend bei leichten Schwerionen - das hochangeregte Projektil und es wird beispielsweise ein α -Teilchen abgespalten, das verhältnismäßig viel Anregungsenergie wegtragen kann, während der Rest des Projektils mit dem Target fusioniert.

Eine Alternative zur heißen Fusion ist das Arbeiten mit mittelschweren Projektilen und doppelmagischen Targets wie ^{208}Pb [Oga 75]. In diesem Fall wird viel Energie zum Aufbrechen der Schalenstruktur des Bleis verbraucht, dadurch liegt die Anregungsenergie der Produkte nur noch bei 15 – 20 MeV. In diesem Bereich kann die Stabilisierung durch Schaleneffekte die sofortige Spaltung der gebildeten schweren Kerne noch verhindern, so daß die Überlebenswahrscheinlichkeit erhöht wird. Mit diesem als „kalte Fusion“ bezeichneten Mechanismus ist es gelungen, die bisher schwersten Elemente Nielsbohrium ($Z=107$), Hassium ($Z=108$) und Meitnerium ($Z=109$) herzustellen. Allerdings wird dieser Vorteil der „kalten“ Fusion durch das zunehmende Einsetzen von dynamischer Fusionsbehinderung weitgehend wieder aufgehoben [Arm 85]. Daher sind Versuche zur Synthese des Elements 110 bis jetzt ohne Erfolg geblieben.

2.5 α -Spektroskopie

2.5.1 Historisches

Nach der Entdeckung der natürlichen Radioaktivität (H. Becquerel, 1896) waren die Möglichkeiten zur Strahlungsmessung zunächst relativ begrenzt. Die zuerst benutzte Methode zum Nachweis war die Schwärzung photographischer Platten, die bald durch die Messung der durch die Strahlung bewirkten Ionisation der Luft mit Hilfe von Elektrometern ergänzt wurde. 1899 entdeckte Rutherford, daß radioaktive Strahlung aus drei Komponenten besteht, die er α -, β - und γ -Strahlung nannte. An dieser Stelle soll in erster Linie auf die Messung von α -Strahlung eingegangen werden.

In den folgenden Jahren stellte man fest, daß α -„Strahlen“ aus Heliumkernen bestehen (E. Rutherford, 1903). Auch ging man davon aus, daß die von einer bestimmten radioaktiven Substanz ausgesandten α -Partikel monoenergetisch sind (W. H. Bragg, 1904). Die Existenz von komplexen α -Spektren wurde erst durch den Einsatz von Magnetspektrometern erkennbar (Anfang der dreißiger Jahre) [Fri81]. Bis dahin wurde die Energie von α -Teilchen hauptsächlich durch Messen der Reichweite in Luft bestimmt.

Das erste Zählrohr für α -Teilchen bauten Rutherford und Geiger 1907 [Rut08], vorher war man darauf angewiesen, die Lichtblitze zu zählen, die emittiert werden, wenn α -Partikel auf einen Zinksulfidschirm treffen (Szintillation). Die ionisierende Wirkung radioaktiver Strahlen nutzt man in Ionisationskammern und Proportionalzählern, die auch eine Messung der Energie erlauben, während im Geiger-Müller-Zählrohr [Gei28] nur die Anzahl der Impulse bestimmt werden kann.

Die lange Jahre in Vergessenheit geratene Methode der Szintillationsmessung wurde in den vierziger Jahren mit modernen Mitteln weitergeführt, zunächst für Messungen von β - und γ -Strahlung, seit Anfang der siebziger Jahre auch für die α -Spektroskopie [Kno79, McK72, McK75, McD75]. Entscheidender Faktor war neben dem Einsatz vielfältiger organischer und anorganischer Szintillatoren in fester, flüssiger und gasförmiger Form vor allem die Entwicklung leistungsfähiger Photoelektronenvervielfacher (Photomultiplier, PM), welche die vom Szintillatormaterial emittierten Lichtblitze in elektrische Signale umwandeln.

Limitierender Faktor bei allen bisher genannten Verfahren ist die Energieauflösung, egal, ob die Ionisation eines Gases gemessen wird, was äquivalent ist mit der Bestimmung der Zahl der gebildeten Ladungsträger, oder ob man die Anzahl der von einem Szintillator emittierten Photonen mißt. In beiden Fällen ist die zur Erzeugung eines Ionenpaares oder eines Photons benötigte Energie in der Größenordnung von einigen zehn eV. Ein wesentlicher Durchbruch auf diesem Gebiet gelang mit der Entwicklung von Halbleiterdetektoren zur Strahlungsmessung, die seit den frühen sechziger Jahren eine weite Verbreitung gefunden haben. Voraussetzung für ihren Einsatz war die Möglichkeit, die benötigten Halbleitermaterialien in der erforderlichen hohen Reinheit herstellen zu können.

2.5.2 Allgemeines zu Aufbau und Funktion von Halbleiterdetektoren

Halbleiter sind dadurch charakterisiert, daß die Energielücke zwischen Valenzband und Leitfähigkeitsband, E_g , relativ klein ist. Teilweise können schon durch die thermische Energie Ladungsträger erzeugt werden, das heißt konkret: Ein Elektron wird aus dem Valenzband ins Leitfähigkeitsband gehoben, dabei bleibt im Valenzband eine Lücke zurück, die als Elektronenloch bezeichnet wird.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron-Loch-Paar thermisch erzeugt wird, ist gegeben durch:

$$p(T) = CT^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (28)$$

T : absolute Temperatur

C : materialabhängige Konstante

k : Boltzmann-Konstante

Aus Gleichung 28 wird deutlich, daß die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Ladungsträgern in erster Linie von der Temperatur und E_g abhängig ist.

Unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes können die Elektronen im Leitfähigkeitsband sich bewegen, das gleiche gilt für die Löcher, die positive Ladungen darstellen. Dabei ist die Beweglichkeit der Elektronen deutlich größer als die der Löcher.

Wenn ein geladenes Teilchen auf einen Halbleiter trifft, werden ebenfalls Ladungsträger erzeugt. Die so gebildeten Elektron-Loch-Paare entsprechen den bei der Gasionisation gebildeten Ionenpaaren.

Wegen der durch thermische Anregung vorhandenen Ladungsträger wird beim Anlegen eines elektrischen Feldes immer ein geringer Strom fließen (Leckstrom). Um Halbleiter als Detektoren nutzen zu können, muß es möglich sein, erhebliche elektrische Spannungen anzulegen, ohne daß der Leckstrom zu groß wird. Dabei macht man sich die Eigenschaften der Übergänge zwischen Material mit n-Leitung (Elektronenleitung) und p-Leitung (Lochleitung) zunutze. n-Leitung erhält man durch Dotierung von Silicium oder Germanium mit einem Element der fünften Hauptgruppe. Führt man dagegen ein Element der dritten Hauptgruppe ein, so erhält man einen p-Leiter. Werden die beiden Materialien in Kontakt gebracht, so erhält man einen p-n-Übergang, der die Eigenschaften einer Diode hat. Ohne äußeres Feld werden Elektronen vom n-Leiter zum p-Leiter wandern, gleichzeitig wandern Löcher aus dem p-Leiter in die andere Richtung. Dabei baut sich ein Kontaktpotential E_{pn} auf, das ungefähr E_g entspricht [Ore 79]. Gleichzeitig erhält man eine Zone, in der die gewanderten Ladungsträger sich gegenseitig kompensieren, diese Situation ist in Abbildung 11a gezeigt. Legt man ein äußeres Feld an, dessen Richtung parallel zu E_{pn} ist, so entsteht eine relativ breite Sperrzone, die an beweglichen Ladungsträgern verarmt ist („depletion zone“). Wenn nun in der Sperrschicht wegen des Durchgangs eines ionisierenden Teilchens neue Ladungsträger gebildet werden, so wandern diese unter dem Einfluß des anliegenden Feldes $E_r = E_{pn} + E$, so daß für kurze Zeit ein Strom fließt, den man messen kann.

Im Prinzip kann man einen Halbleiterdetektor als Festphasen-Ionisationskammer betrachten, wobei allerdings wesentliche Unterschiede bestehen:

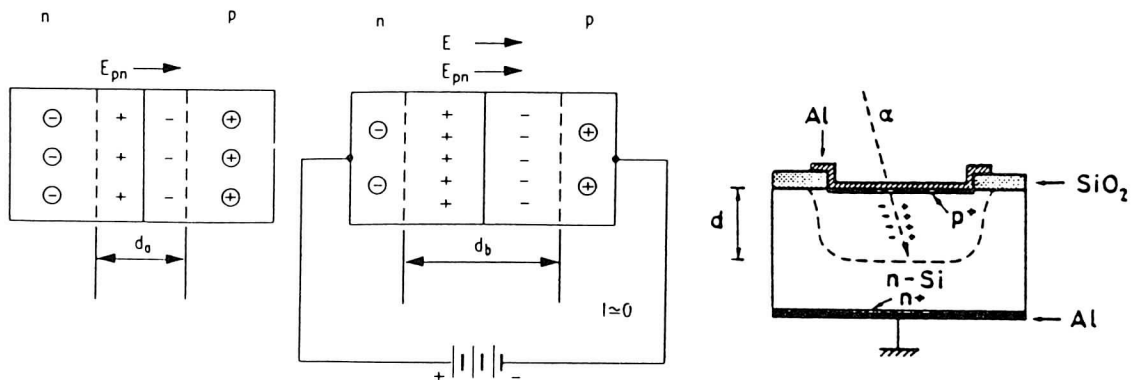


Abbildung 11: Bildung eines p-n-Übergangs im Halbleiter nach [Mus 88]: a) im feldfreien Zustand und b) mit einer in Sperrrichtung angelegten Spannung. c) zeigt den Aufbau eines p^+n -Halbleiterdetektors [Kem 84]. Die Dicke der Raumladungszonen ist jeweils mit d gekennzeichnet.

- In einer gasgefüllten Ionisationskammer werden Elektronen und positive Ionen erzeugt, während im Halbleiter Elektronen und positive Löcher als Ladungsträger fungieren. Deren Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld ist wesentlich größer als die der positiven Ionen, so daß man eine wesentlich bessere Zeitauflösung erhält.
- Die Energie, die zur Erzeugung eines Ladungsträgers erforderlich ist, liegt für die gängigen Zählgase bei rund 35 eV, während zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares in Silicium nur 3.50 eV benötigt werden. Dabei erhält man bei gleicher Energie des einfallenden Teilchens die zehnfache Anzahl an Ladungsträgern, was eine wesentlich bessere statistische Auflösung ergibt.
- Die Masse des aktiven Volumens ist bei gleichen Abmessungen beim Halbleiterdetektor wesentlich größer als in einer Ionisationskammer, so daß auch Teilchen höherer Energie im Detektor vollständig abgebremst werden können, das ergibt gleichzeitig eine höhere Nachweiswahrscheinlichkeit.

2.5.3 PIPS-Detektoren

Zur Messung geladener Teilchen, wie α -Partikel oder auch Spaltprodukte, werden heute vorwiegend Siliciumdetektoren benutzt. Dabei kommen vorwiegend Oberflächensperrschichtzähler und Diffusionsdetektoren zum Einsatz, die seit ihrer Entwicklung in den sechziger Jahren praktisch unverändert gebaut werden. Eine Neuentwicklung auf diesem Gebiet sind passivierte ionenimplantierte planare Siliciumdetektoren (PIPS). Der zu ihrer Herstellung benutzte „Planarprozeß“ basiert auf drei Techniken [Kem 80]:

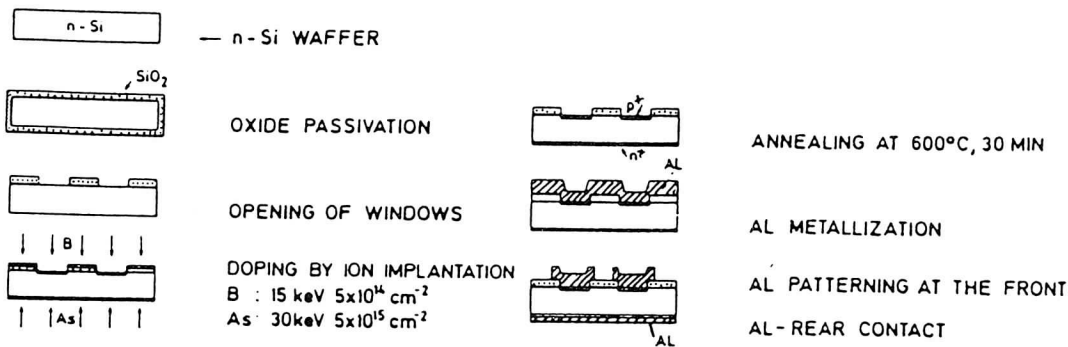


Abbildung 12: Schematischer Ablauf der einzelnen Produktionsschritte bei der Herstellung von PIPS-Detektoren nach [Kem84]

- Oxidative Passivierung der Oberfläche, die niedrige Leckströme gewährleistet [Kei 72].
- Photoätztechniken, wie sie auch bei der Herstellung von Platinen in der Elektronik zum Einsatz kommen. Durch die Verwendung beliebiger Masken ist praktisch jede Detektorflächenform realisierbar, wobei gleichzeitig ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit gewährleistet ist. Außerdem können mit dieser Technik mehrere Detektoren auf einem Wafer hergestellt werden.
- Ionenimplantation zur Erzeugung der pn-Übergänge. Damit sind wegen der wohldefinierten Reichweite der benutzten Ionen scharfe Schichtgrenzen und dadurch wiederum eine gute Energieauflösung gewährleistet [Wac 82].

Der prinzipielle Ablauf der PIPS-Herstellung ist in Abbildung 12 dargestellt. Als Ausgangsmaterial benutzt man polierte Scheiben aus n-Silicium, die entlang einer bestimmten Kristallachse geschnitten sind. Als Dotierung wird Phosphor benutzt, dessen Konzentration zwischen $8 \cdot 10^{11}$ und $4 \cdot 10^{12}$ Atomen pro Kubikzentimeter liegt [Bur 85].

Im ersten Schritt wird das Silicium mit einem Sauerstoff/Chlorwasserstoff-Gemisch (1-3% HCl, [Kem 84]) bei rund 1000°C passiviert. Hierauf erfolgt die Herstellung von n^+ - und p^+ -Schicht durch Ionenimplantation. Für die p^+ -Schicht nimmt man Bor, bei der n^+ -Schicht kommt Arsen zum Einsatz. Nun schließt sich ein Ausheilschritt an, um die durch die Bestrahlung induzierten Gitterschäden zu beseitigen. Dazu heizt man die Chips in einer Stickstoffatmosphäre bei 600°C aus. Bei dieser Temperatur ist noch nicht zu befürchten, daß die implantierten Atome unkontrolliert im Kristall diffundieren. Dies hätte unscharfe Grenzschichten und schlechtere Auflösung zur Folge. Durch Aufdampfen von Aluminium werden die elektrischen Kontakte hergestellt. Überflüssiges Aluminium wird anschließend abgeätzt. Zum Schluß werden die Wafer mit entsprechendem Werkzeug auseinanderge-schnitten, so daß man einzelne Detektoren erhält.

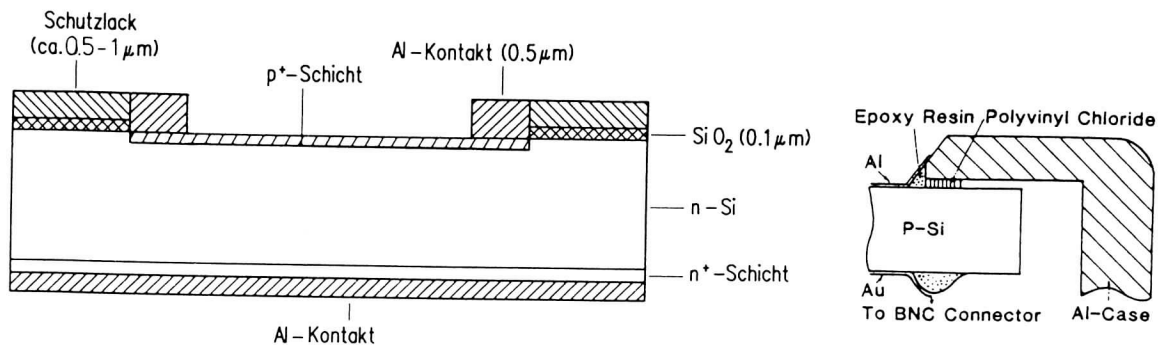


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines PIPS-Detektors. Zum Vergleich ist eine Teilansicht eines Oberflächensperrschichtzählers gezeigt ([Shi 84]), um die Unterschiede bei der Kontaktierung zu verdeutlichen.

Die positiven Eigenschaften von PIPS-Detektoren ergeben sich vor allem aus den bei der Herstellung verwendeten Techniken. Dabei verbinden sich die Vorteile von Oberflächensperrschichtzählern mit denen von Diffusionsdetektoren, ohne daß deren vielfältige Nachteile auftreten. Um einen Vergleich zu ermöglichen, soll hier auch kurz auf die Herstellung dieser Detektortypen eingegangen werden [Mus 88].

- Diffusionsdetektoren werden hergestellt, indem man Donator- oder Akzeptoratomene in p- oder n-Silizium eindiffundieren läßt. Dabei erhält man zwar mechanisch sehr stabile Oberflächen, gleichzeitig werden aber durch die Wärmebehandlung bei der Diffusion die Halbleitereigenschaften verschlechtert. Schwerer wiegt allerdings der Umstand, daß durch die Dicke der Diffusionsschicht und den vergleichsweise hohen Leckstrom die Energieauflösung so extrem verschlechtert wird, daß man α - und β -Partikel zwar zählen, aber nicht ihre Energie bestimmen kann [Shi 84].
- Oberflächensperrschichtzähler haben dünnere Eintrittsfenster und einen niedrigeren Leckstrom. Sie werden in der Regel aus n-Silizium hergestellt. Auf der Rückseite wird als Kontakt eine Nickelschicht aufgebracht, die Vorderseite wird abgeätzt und an der Luft oxidiert. Die entstehende Oxidschicht wirkt wie ein p-Halbleiter. Durch Aufdampfen einer dünnen Goldschicht ($3 \cdot 10^{-6}$ cm) wird der zweite Kontakt erzeugt. Weil die Raumladungszone nur eine geringe Dicke hat, können solche Detektoren nur für die α -Spektroskopie und den Nachweis von Spaltprodukten benutzt werden. Wegen der geringen mechanischen Stabilität der aufgedampften Goldschicht sind sie sehr empfindlich. [Shi 84].

Hauptvorteile der PIPS-Detektoren sind der geringe Leckstrom und das sehr dünne Eintrittsfenster, das eine hervorragende Energieauflösung gewährleistet. Gleichzeitig ist die Oberfläche mechanisch und chemisch sehr stabil, so daß es im Gegensatz zu Oberflächensperrschichtzählern möglich ist, die aktive Fläche zu reinigen oder den Detektor in flüssigen Medien zu betreiben. Dies erfordert allerdings spezielle Techniken beim Einbau, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Auch die Kontakte sind nicht so empfindlich wie

beim Oberflächensperrschichtzähler, was in Abbildung 13 deutlich wird: Während beim Oberflächensperrschichtzähler die Kontakte an der Oberfläche liegen und durch Eingießen in Kunstharz geschützt werden müssen [Shi 84], liegen beim PIPS die Kontakte besser geschützt in der Siliciumoberfläche. Da im PIPS durch Anlegen einer entsprechenden Spannung die an Ladungen verarmte Zone auf mehrere Hundert μm ausgedehnt werden kann, ist es auch möglich, β -Spektroskopie damit zu betreiben, was mit den herkömmlichen Halbleiterdetektoren wegen der geringen Dicke dieser Zone nicht machbar ist. Von Nachteil ist bei PIPS-Detektoren lediglich die hohe Lichtempfindlichkeit, so daß man gezwungen ist, sie absolut lichtdicht einzubauen. Dies kann bei bestimmten Anwendungen zu Problemen führen.

3 Die Reaktion $^{22}\text{Ne} + ^{238}\text{U}$

3.1 Motivation

In der Reaktion $^{22}\text{Ne} + ^{238}\text{U}$ kann ^{252}Fm auf verschiedenen Wegen gebildet werden: Direkt als Produkt des $\alpha 4n$ -Kanals, oder indirekt als Tochter des in der $4n$ -Reaktion gebildeten ^{256}No , das eine Halbwertszeit von 3.3 s hat. Eine dritte Möglichkeit wäre die Bildung von ^{252}Fm durch Transferreaktionen. Äußerer Anlaß für die Durchführung des Experiments war der Plan, die Transmission durch das DQQ-Spektrometer NASE auf radiochemischem Weg zu bestimmen. Aufbau und Funktion von NASE sind im nächsten Abschnitt kurz beschrieben.

Nach Donets und Mitarbeitern [Don 66] liegt das Maximum der Anregungsfunktion für die Reaktion $^{238}_{92}\text{U}(^{22}_{10}\text{Ne}, 4n)^{256}_{102}\text{No}$ bei einer Projektilenergie von 112 MeV. Der dazu korrespondierende Querschnitt ist 43 nb. Der maximale Querschnitt für die Konkurrenzreaktion $^{238}_{92}\text{U}(^{22}_{10}\text{Ne}, \alpha 4n)^{252}_{100}\text{Fm}$, die direkt zum Fermium führt, ist 250 nb bei einer Energie des Projektils von 123 MeV. Im Maximum der $4n$ -Reaktion beträgt der Querschnitt der $\alpha 4n$ -Reaktion immer noch rund 50 nb. Die Dominanz des $\alpha 4n$ -Kanals deutet darauf hin, daß hier die „incomplete fusion“, bei der das Projektil im Eingangskanal aufgespalten wird, eine wichtige Rolle spielt.

Element	$\langle A \rangle$	σ_{theo}
Pu	240	7 mb
Am	240	300 μb
Cm	243	80 μb
Bk	245	10 μb
Cf	247	60 nb

Tabelle 3: Abgeschätzte Querschnitte für die Bildung von Transuranen in der Reaktion $^{22}\text{Ne} + ^{238}\text{U}$ aus [Art 74].

Der schon erwähnte dritte Weg zur Bildung von ^{252}Fm wäre eine Transferreaktion. Abgesehen von einer Arbeit von Artyukh und Mitarbeitern existierten zum Zeitpunkt des Experiments keine Daten über Transferprodukte in der betrachteten Reaktion. In [Art 74] werden aus den gemessenen Bildungsquerschnitten für die projektilähnlichen Transferprodukte Beryllium bis Sauerstoff die korrespondierenden Querschnitte für die Transurane abgeschätzt. Dabei gehen die Autoren davon aus, daß man aus den Anregungsfunktionen der leichten „sub-projectile“-Nuklide durch Spiegelung an der Symmetrie die entsprechenden Querschnitte der „above-target“-Produkte erhalten kann. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Anregungsenergie proportional zur Masse verteilt wird. Da die schweren Reaktionsprodukte eine vermehrte Neigung zur Spaltung zeigen, muß die so ermittelte Bildungswahrscheinlichkeit noch mit der Spaltwahrscheinlichkeit gefaltet werden. Dabei wird über alle beobachteten Isotope der leichten Fragmente summiert, das Verhältnis Γ_n/Γ_f wurde

nach [Sik68] bestimmt. Tabelle 3 faßt die Ergebnisse für die Bestrahlung von ^{238}U mit $172\text{ MeV-}^{22}\text{Ne}$ zusammen.

Um ein umfassendes Bild über die tatsächlichen Produktionsraten von ^{252}Fm sowie den targetähnlichen Transferprodukten zu erhalten und gleichzeitig die Transmission durch das DQQ-Spektrometer NASE zu bestimmen, war die folgende Vorgehensweise geplant: Bei zwei Energien (112 MeV und 122 MeV) sollten die Reaktionsprodukte einmal direkt hinter dem Target und einmal an der Detektorposition gesammelt werden. Die chemische Aufarbeitung der Catcher ist im experimentellen Teil beschrieben.

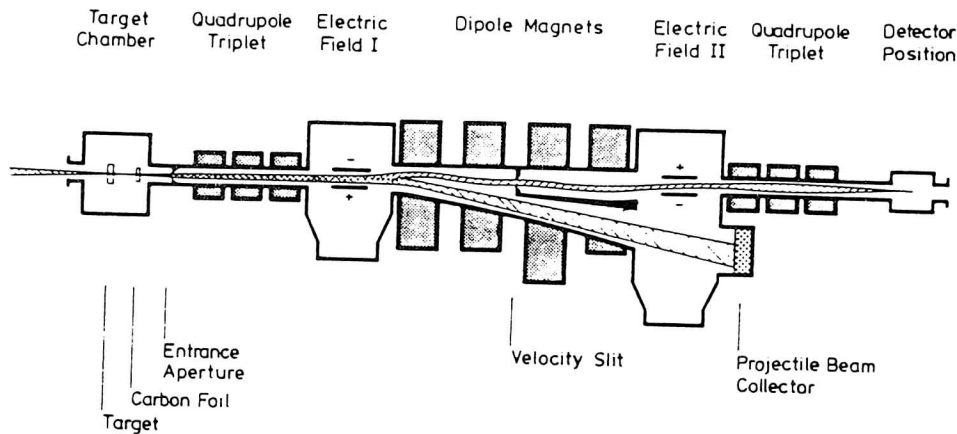


Abbildung 14: Das Geschwindigkeitsfilter SHIP nach [Mün 79]

3.2 Das DQQ-Spektrometer NASE

Um die Separationseigenschaften des am UNILAC der GSI installierten Geschwindigkeitsfilters SHIP (Separator for Heavy Ion Reaction Products [Mün 79]) weiter zu verbessern, wurde Anfang der achtziger Jahre ein Nach-Separator (NASE) geplant und gebaut [Thu 80, Ber 87]. Im SHIP wird die Tatsache ausgenutzt, daß Projektile eine höhere Geschwindigkeit haben als die Reaktionsprodukte, die durch Rückstoß aus dem Target herausgeschleudert werden. Durch eine Kombination von gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern werden die langsamen Produkte von den schnellen Projektilen getrennt, letztere werden in einen „Beam Dump“ geleitet, während die Produkte am Ende des Separators detektiert werden. Damit ist es möglich, Verdampfungsrestkerne aus Schwerionenreaktionen in rund einer Mikrosekunde von den Projektilen und Produkten aus anderen Reaktionstypen abzutrennen. Der prinzipielle Aufbau des SHIP ist in Abbildung 14 gezeigt.

Um die Trenneigenschaften zu verbessern und die Möglichkeit einer online-Massenbestimmung zu geben, wurde der eingangs erwähnte Nachseparator als Magnetspektrometer gebaut, wodurch das Geschwindigkeitsfilter zu einem Rückstoß-Massenseparator erweitert wird. Hiermit ist es möglich, die Reaktionsprodukte nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis zu trennen. Damit kann die Auflösung des SHIP verbessert und der Untergrund reduziert werden [Ber 87].

Allerdings ist das SHIP nur in einem kleinen Winkelbereich sensitiv, so daß nur Produkte aus relativ zentralen Stößen erfaßt werden. Fusionsreaktionen zwischen schnellen Projektilen und ruhenden Targetkernen führen wegen der Impulserhaltung zu Produkten, die in einem engen Winkelbereich relativ zur Strahlrichtung emittiert werden, der im Idealfall dem Öffnungswinkel eines Rückstoßseparators wie SHIP entspricht. Das bedeutet in der Praxis, daß Produkte aus (HI, xn) -Kanälen mit hoher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden können, während Produkte aus $(HI, \alpha xn)$ -Kanälen und Produkte aus peripheren Stößen ebenso wie Projektile diskriminiert werden. Eine weitere Limitierung ergibt sich

daraus, daß man nur Projektile mit $A > 40$ zum Beschuß schwerer Targets einsetzen kann, weil bei leichteren Projektilen die auf die Produkte übertragene Rückstoßenergie zu gering ist.

Nun ist es möglich, den Nachseparator als eigenständiges Trennsystem zu nutzen. Dabei wird NASE als gasgefüllter Separator betrieben. Bei dieser Betriebsart befindet sich das Target hinter dem SHIP, welches zur Strahlführung und -diagnose benutzt wird. Fusionsprodukte können mit dieser Anordnung von Projektilen, gestreuten Targetkernen und Transferprodukten getrennt werden. Der Öffnungswinkel ist mit 10 msr fast viermal so groß wie der des SHIP, so daß man auch Reaktionsprodukte erfaßt, die in einem größeren Raumwinkel emittiert werden, wie zum Beispiel bei sehr asymmetrischen Fusionsreaktionen mit leichten Projektilen $A \leq 18$. Den Aufbau des Spektrometers zeigt Abbildung 15.

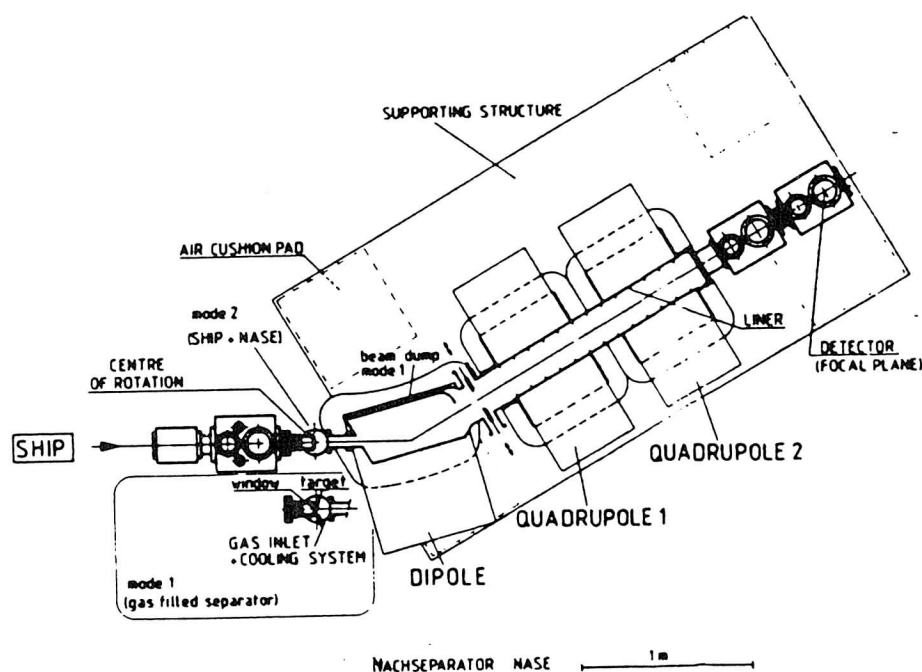
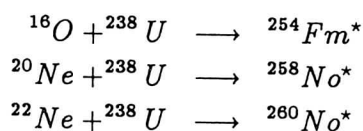


Abbildung 15: Aufbau des Nachseparators NASE nach [Ber 86]

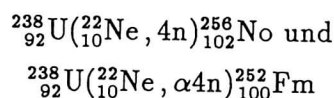
Im Folgenden soll kurz auf die Funktionsweise von NASE im gasgefüllten Modus eingegangen werden. Wie bereits angesprochen, verlassen die Verdampfungsrestkerne ein dünnes Target wegen des vollen Impulsübertrags in einem schmalen Winkelbereich um 0° . Die Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung ist dabei abhängig von Art und Anzahl der abgedampften Teilchen. Auch die Ladungsverteilung der emittierten Produkte ist relativ breit. Um diese Breite zu reduzieren, ohne die Ionen dabei zu stark abzubremsen, kann man sie durch einen gasgefüllten Dipol fliegen lassen, in dem sie durch atomare Stoßprozesse umgeladen werden. Der Gasdruck im Dipol liegt typischerweise bei einigen mbar, als Füllgas wird Helium verwendet. Bei genügend vielen Stoßprozessen erhält man für alle

Ionen eine Gleichgewichtsladung, so daß die Teilchen nur noch verschiedene Geschwindigkeiten haben. Im anschließenden Magnetfeld werden dann identische Reaktionsprodukte unabhängig von ihrer ursprünglichen Ladung und Geschwindigkeit an der gleichen Stelle fokussiert. Man erhält sowohl für leichte Projektile als auch für symmetrische Reaktionen eine gute räumliche Trennung der Produkte vom Primärstrahl. [Nin 92]

Bei den ersten Versuchen zum Studium von Verdampfungsrestkernen mit $Z \geq 100$ wurden Reaktionen von Actinidentargets mit leichten Projektilen ausgewählt. Von Vorteil ist hierbei, daß man bei Reaktionen leichter Schwerionen mit Actinidentargets keine oder nur eine geringe Fusionsbehinderung nach dem Extra-Push-Modell erwartet, so daß man mit relativ hohen Querschnitten rechnen kann. In der ersten Phase des Einfahrens der neuen Beschleunigeranlagen bei GSI standen ^{16}O und $^{20,22}\text{Ne}$ als Projektile zur Verfügung, so daß die Produkte der folgenden Reaktionen untersucht werden konnten:



Die Reaktion $^{22}\text{Ne} + ^{238}\text{U}$ wurde ausgewählt, weil die in den beiden anderen Reaktionen gebildeten Produkte ungünstige Zerfallseigenschaften haben. Die Messung der Transmission sollte mit Hilfe der Tochter des in der $4n$ -Reaktion gebildeten ^{256}No , ^{252}Fm , durchgeführt werden. Aus den bereits diskutierten Querschnitten für die Reaktionen



ergibt sich die Möglichkeit, sowohl die Transmission für das $4n$ -Produkt als auch die für das $\alpha 4n$ -Produkt zu bestimmen. Ein weiterer Vorteil ist die lange Halbwertszeit des ^{252}Fm , die es erlaubt, den Zerfall kurzlebiger Produkte abzuwarten, da diese die Messung unter Umständen stören können.

3.3 Experimenteller Teil

3.3.1 Transmissionsmessungen an NASE

Wie bereits in den vorherigen Abschnitten angesprochen, werden bei der Transmissionsmessung nicht die kurzlebigen Verdampfungsrestkerne selbst, sondern ihre Töchter betrachtet. Dazu werden zunächst die Reaktionsprodukte, die in Vorwärtsrichtung aus dem Target fliegen, in einer unmittelbar dahinter installierten Catcherfolie abgebremst und aufgefangen. Während dieser Bestrahlung ist das System evakuiert.

In einer zweiten Bestrahlung war geplant, das System im gasgefüllten Modus zu betreiben, wobei ein Detektorcatcher mit den Abmessungen der Detektorbank an der Detektorposition angebracht werden sollte. Da nach [Don 64, Don 66] bei Energien um 120 MeV in den verschiedenen Reaktionen langlebige Isotope von Fermium und Californium direkt

oder als Tochteraktivitäten gebildet werden, sollten bei der Aufarbeitung des Detektorcatchers jeweils eine Fm- und Cf-Fraktion isoliert werden, während aus dem Targetcatcher in einem Trennungsgang alle Elemente von Radium bis Fermium chemisch abgetrennt werden sollten.

3.3.2 Bestrahlung

Die erste Bestrahlung erfolgte mit $^{22}\text{Ne}^{8+}$ bei einer Strahlenergie von 121 MeV entsprechend 5.5 MeV/u. Der Strahl passierte eine Fensterfolie, die den Nachseparator im gasgefüllten Modus vom Hochvakuum im SHIP trennt. Diese Folie besteht aus Kohlenstoff und hat eine Dicke von $100\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Nach Durchgang durch die Fensterfolie traf der Strahl auf das Targetbacking ($39\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Kohlenstoff) und schließlich auf das Target.

Das Target bestand aus $380\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ $^{238}\text{UF}_4$, das sind $290\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ^{238}U . Es war dazu in Form von drei Segmenten auf ein kleines Targetrad montiert. Um die Belastung durch den Strahl zu reduzieren, rotierte das Targetrad, wobei die Rotation so auf die Frequenz des Beschleunigers abgestimmt wurde, daß die Stege zwischen den Targetsegmenten nicht vom Strahl getroffen wurden. Der Strahlstrom belief sich auf rund 800 nA, das entspricht bei Ne^{8+} einem Strom von 100 Teilchen-nA. Unmittelbar hinter dem Target war die Catcherfolie aus Nickel mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Dicke von $0.93\text{ mg}/\text{cm}^2$ angebracht.

Nach Ende der Bestrahlung wurde zunächst die Nickelfolie ausgebaut. Auf ihr waren keine Strahlenschäden zu beobachten. Das nach einer gewissen Abklingzeit demontierte Target dagegen war schwer beschädigt, eines der Segmente hatte sich völlig vom Rahmen gelöst. Da es keine Anhaltspunkte für den Zeitpunkt der Zerstörung des Targets gab, fehlten wichtige Daten für die Berechnung der Querschnitte, so daß quantitative Aussagen nicht möglich sind. Auch die daraufhin zunächst geplante Bestimmung von relativen Querschnitten durch Normierung auf ^{252}Fm war nicht durchzuführen, da die verwendete Catcherfolie sich als zu dünn erwies. Unter ungünstigsten Annahmen haben die Transferprodukte eine Reichweite von 3–4 mg in Nickel, so daß der größte Teil durch die Folie durchgeflogen ist.

3.3.3 Chemische Trennung und Probenpräparation

Es folgt nun eine relativ ausführliche Beschreibung der durchgeführten Trennungen. Bei der Aufarbeitung des Targetcatchers wurden die leichten Actiniden durch eine Reihe von Anionen- und Kationenaustauschprozessen voneinander getrennt. Dabei konnte auf den in [Sce 89] beschriebenen Trennungsgang für die targetähnlichen Produkte aus der Reaktion $^{40}\text{Ar} + ^{233,235,238}\text{U}$ zurückgegriffen werden, der in weiten Teilen unverändert übernommen wurde. Die Trennung der Transplutoniumelemente erfolgte durch Kationenaustausch im HPLC-Maßstab [Gob 89], was gegenüber der konventionellen Säulenchromatographie einen erheblichen Zeitgewinn für die kurzlebigen Reaktionsprodukte bedeutete.

Ein Schema des Trennungsgangs ist in Abbildung 16 dargestellt. Dabei bedeutet AIX eine Anionen- und CIX ein Kationenaustauscher-Säule. Sofern im Text keine anderslautenden Angaben gemacht werden, wurde die Siebfraktion bis 400 mesh eingesetzt.

Als Anionenaustauscher wurde BioRad AG1×8 benutzt, in CIX 3 und den im Schema nicht gezeigten Clean-up-Säulen kam BioRad AG50W×8 zum Einsatz. Mit Ausnahme der HPLC-Trennungen wurden alle Säulen bei leichtem Stickstoffüberdruck betrieben. Bei den α -HIB-Trennungen wurde jeweils die gleiche Einwaagekonzentration der Säure (0.3 mol/l) benutzt. Die unterschiedlichen Ligandenkonzentrationen wurden durch Zugabe von Ammoniaklösung eingestellt.

Im Falle des Detektorcatchers sollten nur Californium und Fermium abgetrennt werden, da nicht zu erwarten war, daß Produkte aus Transferreaktionen den Detektor erreichen. Die Aufarbeitung des Detektorcatchers ist in [Sce 89] beschrieben.

3.3.4 Tracer

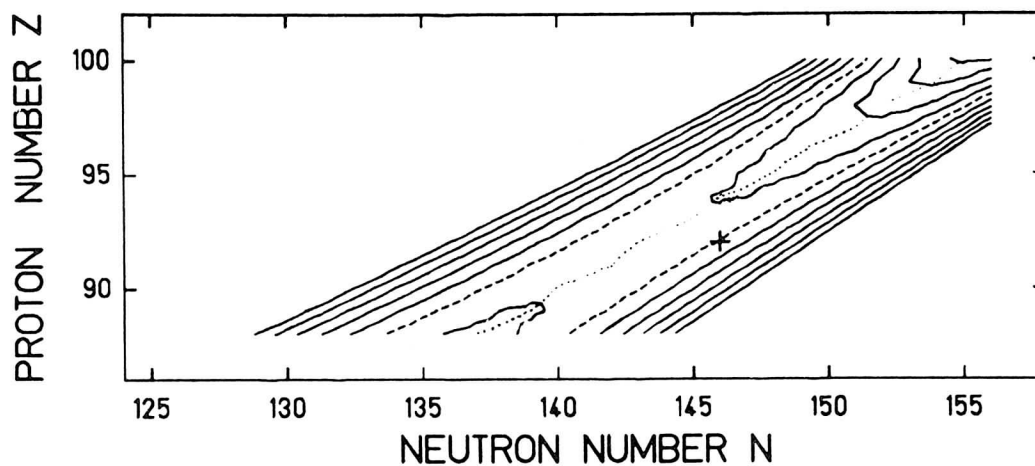
Um die chemische Ausbeute bestimmen zu können, wurden radioaktive Tracer zugesetzt, die sich in ihrem chemischen Verhalten möglichst wenig von den betrachteten Elementen unterscheiden sollten. Für Ra, Ac und die Transplutoniumelemente (TPE) ist die Wahl des Tracers relativ unproblematisch, hier wurden ^{133}Ba und ^{140}La sowie verschiedene Lanthaniden eingesetzt. Diese sollten möglichst einen ähnlichen Ionenradius haben wie die betrachteten TPE. Hierfür wurden zum Teil durch Neutronenaktivierung im TRIGA Mainz hergestellte Aktivitäten, zum Teil kommerziell erhältliche Tracerlösungen (Amersham Buchler) benutzt.

Problematisch ist die Lage dagegen bei den leichten Actiniden. Im Prinzip wäre es möglich, definierte Mengen einzelner Nuklide zuzugeben, wie zum Beispiel ^{233}U , ^{237}Np , ^{233}Pa oder ^{238}Pu . Dies ist jedoch nur dann empfehlenswert, wenn das zugegebene Nuklid in der Reaktion nicht gebildet wird. Aus diesem Grund wurde mit dem Programm REAK die Potentialenergiefläche für die Reaktion bei 120 MeV Einschußenergie berechnet. Das Ergebnis zeigt die Abbildung bei Tabelle 4. Es ist möglich, daß die tatsächlichen Maxima der Isotopenverteilungen gegenüber den in der Tabelle angegebenen Werten geringfügig verschoben sind, es wird jedoch deutlich, daß die in Frage kommenden Tracernuklide nicht geeignet sind, weil sie zu den Hauptprodukten der Reaktion gehören.

3.3.5 Aufarbeitung des Targetcatchers

3.3.5.1 Auflösen des Catchers und Hydroxidfällung: Die 1.5 mg Nickel des Targetcatchers werden in 250 μl konzentrierter Salpetersäure gelöst, der ein Tropfen konz. HCl zugesetzt wird. Sollte das Nickel sich nicht lösen, kann vorsichtig erwärmt werden, bis die Reaktion anspringt. Nach dem Auflösen der Folie werden 500 μg Lanthan, 50 μg Lutetium und 100 μg Barium als Träger zugesetzt, dazu kommen die radioaktiven Tracer zur Ausbeutebestimmung.

Nach der Zugabe von Trägern und Tracern erfolgt zunächst die Fällung der Hydroxide mit konzentriertem Ammoniak in der Hitze. Das Gemisch wird in Eis gekühlt. Nach der Phasentrennung wird der Überstand zur Fällung der Carbonate mit 100 μl 2 M Natriumcarbonatlösung versetzt und abzentrifugiert. Falls der Hydroxidniederschlag durch Nickelreste grünlich gefärbt sein sollte, wird mit 500 μl Ammoniak gespült und erneut zentrifugiert. Zum Überstand der Carbonatfällung werden noch einmal 100 μl Sodalösung gegeben, er



Minimum der PES	vorherrschende Zerfallsart	Minimum der PES	vorherrschende Zerfallsart
²²⁴ Ra	α und γ	²⁴⁰ Pu	α und γ
²²⁷ Ac	α und γ	²⁴³ Am	α und γ
²³¹ Th	α und γ	²⁴⁶ Cm	α und γ
²³⁴ Pa	γ	²⁴⁷ Bk	γ
²³⁶ U	γ	²⁵⁰ Cf	α
²³⁷ Np	γ	²⁵³ Es	α
		²⁵⁶ Fm	α

Tabelle 4: Berechnete Minima der Potentialenergiefläche für die Reaktion $^{22}\text{Ne} + ^{238}\text{U}$ bei 120 MeV Einschußenergie. Die vorherrschende Zerfallsart der Isotope in der Nachbarschaft des Minimums bestimmte die Art der Probenpräparation: Pa, U, Np und Bk wurden zur γ -Messung an Eisenhydroxid gefällt, alle übrigen wurden elektrolytisch abgeschieden, um gewichtslose Präparate für die α -Spektroskopie herzustellen.

wird gekühlt und zentrifugiert. Anschließend werden die Niederschläge vereinigt und getrocknet, die überstehende Lösung wird verworfen.

3.3.5.2 Auftrennung der leichten Actiniden: Hierbei kommen in erster Linie zwei beheizbare Anionenaustauschersäulen (AIX 1 und 2 in Abbildung 16) zum Einsatz, die bei 60°C arbeiten. Beide sind 100 mm lang bei einem Durchmesser von 3 mm. Hydroxid- und Carbonatniederschlag werden in 1 ml 10 M HCl gelöst und auf Säule AIX 1 gegeben. Anschließend wird das Reagensglas noch dreimal mit 2 ml 8 M HCl gespült, diese Lösung wird ebenfalls über AIX 1 gegeben. Der Durchlauf enthält Radium, Actinium, Thorium und die Transplutoniumelemente, die unter diesen Bedingungen keine anionischen Komplexe bilden.

In salpetersaurer Lösung bildet das Thorium dagegen anionische Komplexe, was man nutzt, um es von den dreiwertigen Actiniden und Radium zu trennen. Zu diesem Zweck wird die Lösung eingedampft, der Rückstand mit 2 ml 8 M HNO₃ aufgenommen und auf Säule AIX 2 aufgegeben. Diese wird ebenfalls bei 60°C betrieben. Beim Nachwaschen mit 3 × 2 ml 8 M HNO₃ laufen das Radium und die dreiwertigen Actiniden durch. Das **Thorium** kann anschließend mit 3 × 2 ml 8 M HCl eluiert werden.

Von Säule AIX 1 wird nun das **Protactinium** mit 3 × 2 ml 8 M HCl/0.1 M HF eluiert, wobei kationische Komplexe entstehen, die vom Anionenaustauscher nicht mehr festgehalten werden [Kat 86].

Bei der Abtrennung des **Plutoniums** macht man sich das unterschiedliche Komplexbildungsverhalten der verschiedenen Wertigkeitsstufen zunutze. Nach dem Auflösen in Salpetersäure liegt es als Pu⁴⁺ vor, welches stabile Chlorokomplexe bildet, die vom Anionenaustauscher festgehalten werden. Dreiwertiges Plutonium bildet dagegen neutrale und kationische Komplexe. Die Reduktion und Elution erfolgte im vorliegenden Fall mit 6 ml 8 M HCl, die 3% Hydroxylamin und 1% Ammoniumiodid enthielt. Die anschließende Reinigung der Plutoniumfraktion ist gesondert beschrieben.

Hiernach muß zunächst das Iodid mit 8 M HCl, die einen Zusatz von Natriumnitrit enthält, oxidiert werden, das entstandene Iod wird mit 8 M HCl ausgewaschen. **Neptunium** liegt jetzt als Np⁴⁺ vor, und kann mit 4 M HCl/0.06 M HF eluiert werden. Bei der Elution des **Urans** hilft die unterschiedliche Stabilität der Chlorokomplexe in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration weiter. Die bisher benutzten Lösungen enthielten alle mehr als 6 mol/l HCl, hier dominieren anionische Uran(IV)komplexe. Die Elution erfolgt mit 3 × 2 ml 0.5 M HCl.

3.3.5.3 Trennung der Transplutoniumelemente von Radium und Actinium: Die Fraktion von AIX 2, die Radium, Actinium und die Transplutoniumelemente enthält, wird eingedampft und in 2 ml 0.2 M HCl aufgenommen. Diese Lösung wird auf eine HDEHP-Säule (95 × 3 mm, gefüllt mit Levetrel® 25–50 µm) aufgegeben, die auf 60°C thermostatisiert ist. Hierbei laufen bereits **Radium** und **Actinium** durch. Anschließend werden Am, Cm und Bk mit 0.5 M HNO₃ eluiert, es folgt die Fraktion der schweren Actiniden in 0.8 M HNO₃.

3.3.5.4 Trennung der Transplutoniumelemente: Die weitere Trennung der Transplutoniumelemente erfolgte dann durch Kationenaustausch. Hierbei wurde anstelle der früher benutzten Normaldrucksäulen von 150×3 mm [Sce 89] mit 60×2 mm großen Säulen gearbeitet. Als Austauschermaterial wurde Aminex A6 in der H^+ Form eingesetzt. Um die Trennleistung zu verbessern wurden die Trennungen bei $80^\circ C$ durchgeführt. Dabei kam das in [Gob 89] beschriebene HPLC-System zum Einsatz. Die benutzten Säulen wurden vor der eigentlichen Trennung mit Lanthanidentracern geeicht, um die Lage der Schnittstellen zwischen den einzelnen Elementen zu optimieren.

Die von der HDEHP-Säule eluierte Aktivität wird eingedampft, in 0.2 M HCl aufgenommen und durch eine Probenaufgabeschleife auf die Säule gegeben. Hiernach wird die Säule durch Waschen mit 1 M NH_4Cl in die Ammoniumform überführt und mit 5 ml Wasser gespült. Anschließend wird mit 0.3 M α -HIB (pH 3.5) zunächst das **Fermium** zusammen mit Y-Tracer und anschließend die erste Hälfte der Einsteiniumfraktion eluiert. Nach Wechsel auf eine α -HIB mit pH 3.8 kommen der Rest des **Einsteiniums** und das **Californium** von der Säule.

Die Aufarbeitung der leichten Transplutoniumelemente verläuft zunächst völlig analog: zur Elution des **Berkeliums** und einer **Americium/Curium**-Fraktion wird 0.3 M α -HIB mit einem pH von 4.1 benutzt.

Im Falle der dreiwertigen Actiniden und des Plutoniums schließt sich noch eine Reinigungsprozedur an. Das Eluat von AIX 1, welches das **Plutonium** enthält, wird mit 1 mg Zr^{4+} -Träger und 200 mg Na_2SO_3 versetzt. Plutonium und Zirkon werden mit konzentriertem Ammoniak gefällt, der Hydroxidniederschlag wird anschließend in 4 ml 0.5 M HCl/0.025 M HF aufgelöst und nach Zugabe von 200 mg Hydroxylammoniumchlorid auf die Kationenaustauschersäule CIX 3 (50×3 mm) gegeben. Nach Waschen mit 6 ml 0.5 M HCl/0.025 M HF und 10 ml 0.5 M HCl wird das Plutonium mit 6 ml 4 M HCl eluiert.

Die einzelnen TPE-Fractionen werden eingedampft und mit 4×2 ml 0.2 M HCl auf kurze Kationenaustauschersäulen (30×3 mm) gegeben. Nach dreimaligem Waschen mit 0.5 M HCl, die mit Chlor gesättigt ist, wird mit 3 ml 6 M HCl eluiert.

3.3.6 Präparation und Messung der Proben

Die in der chemischen Trennung hergestellten Einzelelementfraktionen mußten noch zur Messung präpariert werden. Dies geschah auf verschiedene Arten, abhängig von der vorherrschenden Zerfallsart der Nuklide der einzelnen Elemente. Hierbei waren auch die berechneten Minima der Potentialenergiefläche hilfreich, die Hinweise auf die ungefähre Lage der Isotopenverteilungen gaben. Die Meßproben zur α -Spektroskopie wurden nach Eindampfen durch elektrolytische Abscheidung auf Titanronden aus gepufferter schwach salzsaurer Lösung hergestellt. Eine Ausnahme war die Ra/Ac-Fraktion, die portionsweise auf der Titanrunde eingedampft wurde.

Zur γ -Messung wurden die Fraktionen ebenfalls zuerst eingedampft. Anschließend wurde jeweils mit 3 ml 2 M HNO_3 aufgenommen, nach Zugabe von 200 μg Eisenträger mit 1 ml konz. NH_3 in der Hitze gefällt und nach dem Abkühlen abgesaugt. Der Niederschlag wurde getrocknet und auf einen Probenträger aufgeklebt. Als Ausbeutestandard wurde

^{177g}Lu zugesetzt.

Die Messung der γ -Spektren erfolgte an geeichten Ge(Li)-Detektoren, die Spektren wurden zur späteren Auswertung auf Magnetband gespeichert. Zur Aufnahme der α -Spektren wurde das Meßsystem bei GSI benutzt. Es besteht aus acht Oberflächensperrschichtzählern, deren Nachweiswahrscheinlichkeit zwischen 31 und 39% von 4π liegt. Nach zwei Tagen trat ein Defekt auf, der das Auslesen und Speichern von Spektren unmöglich machte. Daraufhin wurden die Meßproben nach Mainz gebracht und im dortigen α -Meßsystem (IN 45 mit acht Detektoren) gemessen. Dabei kam es zweimal zu Netzeinbrüchen, die zum Ausfall des Steuerrechners führten. Die zu diesem Zeitpunkt gemessenen Spektren gingen verloren. Insgesamt wurden die Proben sechs Wochen lang gemessen.

3.4 Ergebnisse und Diskussion

3.4.1 Chemische Ausbeuten

Die chemischen Ausbeuten der einzelnen Schritte wurden durch γ -Messung der zugesetzten Tracer bestimmt. Sie lag für die einzelnen Schritte zwischen 80 und 99%, mit Ausnahme der Bariumcarbonatfällung, wo nur rund ein Drittel des eingesetzten Tracers wiedergefunden wurde. Vor der Herstellung der Meßpräparate wurden die schweren Actiniden in einem zusätzlichen „Clean up“-Schritt an kurzen Kationenaustauschersäulen gereinigt, die Ausbeute betrug hierbei zwischen 75 und 80%. Die Ausbeute der Elektrodeposition wurde durch Zusatz von ^{177g}Lu überprüft, sie lag für die schweren Actiniden bei rund 93%. Dagegen war die plating-Ausbeute für Thorium (60%) und Plutonium (70%) relativ gering. Das Eindampfen der Ra/Ac-Fraktion wurde anhand des darin enthaltenen ^{133}Ba überprüft, hierbei gab es keine Verluste. Auch die Herstellung der Proben für die γ -Spektroskopie verlief quantitativ, hier diente wiederum ^{177g}Lu als Standard.

Bei den leichten Actiniden (Th-Pu) war aus den schon genannten Gründen keine direkte Bestimmung der Ausbeute möglich. Da zwei Probetrennungen zum Test der Chemie übereinstimmende Resultate ergeben hatten, wurde davon ausgegangen, daß die Ergebnisse der Trennungen reproduzierbar sind, die Ausbeute lag bei 80%. Unvollständige Trennungen, die zu Kontaminationen einzelner Fraktionen durch benachbarte Elemente führen würden, wurden nicht beobachtet. Das Isotop ^{252}Fm konnte an Hand seiner α -Aktivität bei 7.04 und 7.00 MeV eindeutig identifiziert werden, quantitative Angaben sind aus den bereits erwähnten Gründen nicht möglich.

Eine Zusammenstellung der Gesamtausbeuten gibt Tabelle 5, die auf den Daten der Vorversuche beruhenden Ergebnisse sind durch einen * gekennzeichnet.

3.4.2 Zusammenfassung und Ausblick

In der durchgeführten Bestrahlung konnten keine Ergebnisse in Bezug auf die eigentliche Zielsetzung des Experiments gewonnen werden. Betrachtet man die Strahlzeit dagegen als Test des Trennungsgangs unter realistischen Bedingungen, so ergeben sich wertvolle Hinweise für die weitere Optimierung. Dabei muß insbesondere die Abtrennung des Radiums

Element	Tracer	Ausbeute	Element	Tracer	Ausbeute
Ra	^{133}Ba	26%	Am	^{147}Nd	59%
Ac	^{140}La	85%	Cm	^{151}Pm	66%
Th	$^{230}\text{Th}^*$	48% *	Bk	^{152g}Eu	66%
Pa	$^{233}\text{Pa}^*$	80% *	Cf	^{153}Gd	53%
U	$^{233}\text{U}^*$	80% *	Es	^{160}Tb	72%
Np	$^{237}\text{Np}^*$	80% *	Fm	^{88}Y	53%
Pu	$^{238}\text{Pu}^*$	56% *			

Tabelle 5: *Chemische Ausbeuten bei der Aufarbeitung des Targetcatchers. Die mit * gekennzeichneten Tracer wurden in Vorversuchen eingesetzt, die zugehörigen Ausbeuten setzen sich aus den chem. Ausbeuten der Tests und der im Experiment bestimmten Platinausbeute zusammen.*

verbessert werden. Nach der Carbonatfällung wurden nur 30% des eingesetzten Tracers im Niederschlag gefunden, obwohl eine Nachfällung durchgeführt wurde. Daraus muß geschlossen werden, daß dieses Verfahren nicht geeignet ist. Um die Ausbeute in diesem Schritt zu verbessern, gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- Man behält die Carbonatfällung bei, nimmt aber anstelle von Soda Ammoniumcarbonat als Fällungsreagenz.
- Man wählt eine andere Fällungsform, zum Beispiel Chromat oder Chlorid. Sulfat ist ungeeignet, weil der sehr feinkörnige Niederschlag leicht Verunreinigungen mitreißt und zudem nicht ohne weiteres zur Weiterverarbeitung aufgelöst werden kann.

Der zweite Punkt, der einer Überarbeitung bedarf, ist die elektrolytische Abscheidung von Thorium und Plutonium, die nur Ausbeuten von 60% (Th) und 70% (Pu) ergaben. Dabei liegt die Problematik weniger in der Methode an sich als vielmehr in der Reproduzierbarkeit, die durch viele Faktoren beeinflusst wird.

Im Falle der Transplutoniumelemente kann beim Einsatz von HPLC-Techniken die Trennung sicherlich auch mit einer einzigen Säule für alle sechs Elemente durchgeführt werden, was wiederum eine Zeitersparnis bedeutet. Wahrscheinlich kann man auch auf den Clean-up verzichten, wo 20–25% der eingesetzten Aktivität verlorengehen und stattdessen zur Entfernung des Komplexbildners vor der Probenpräparation mit Salpetersäure abrauchen.

Insgesamt gesehen ist der Trennungsgang gut geeignet, um die targetähnlichen Produkte aus der Bestrahlung von Uran empfindlich und selektiv voneinander zu trennen.

Bei der Bestrahlung hatten sich auch technische Probleme im Betrieb des Nachseparators gezeigt, deshalb wurde die Wiederholung der Transmissionsmessung zunächst auf unbestimmte Zeit verschoben und dann ganz abgesagt, weil man dort in der Zwischenzeit ein anderes Verfahren gefunden hat [Nin 92]: Anstelle der radiochemischen Aufarbeitung

der in Target- und Detektorposition von NASE gesammelten Produkte wurde ein Target im SHIP bestrahlt und die Produkte nach Passieren des Geschwindigkeitsfilters in an Stelle der Catcherfolien platzierte Detektoren implantiert und nachgewiesen. Als zweites Verfahren wurden die in NASE gemessenen Querschnitte verschiedener Reaktionen mit Literaturangaben verglichen und daraus die Transmission bestimmt. Sie liegt für verschiedene Produkte zwischen 12 und 20% [Nin 92].

Nun wurde angestrebt, die Reaktion $^{22}\text{Ne} + ^{238}\text{U}$ am Bestrahlungsplatz X1 der Kernchemie-Gruppe durchzuführen, um die Systematik der Transferprodukte zu untersuchen. Die Strahlzeit war ursprünglich für Anfang 1990 terminiert, mußte aber wegen der Vorbereitungen für die Hahnium-Experimente verschoben werden. Da danach wegen des Einfahrbetriebs der neuen Beschleunigeranlagen bei GSI nicht abzusehen war, wann überhaupt wieder mit Strahlbetrieb am UNILAC gerechnet werden konnte, wurde diese Problematik im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

4 Die Reaktion $^{51}\text{V} + ^{197}\text{Au}$

4.1 Einleitung und Motivation

Eine Möglichkeit, die Abläufe bei dissipativen Schwerionenstößen zu beschreiben, ist die Anwendung von Transportmodellen. Hiermit läßt sich der Weg zum Gleichgewicht durch Reibung und Fluktuation darstellen. Grundannahme solcher Modelle ist, daß das System nach jeder Störung sehr schnell wieder ins statistische Gleichgewicht kommt, wobei die intrinsischen Freiheitsgrade nach ihrem statistischen Gewicht besetzt werden. Demnach sollte bei Reaktionen mit großem Massenfluß und totaler Energiedissipation die Verteilung der Anregungsenergie einem thermischen Gleichgewicht entsprechen.

Für $T_L = T_H$ erhält man für das Verhältnis der Anregungsenergien des leichten und des schweren Partners:

$$\frac{E_L^*}{E_H^*} = \frac{A_L}{A_H}$$

Das heißt, die Aufteilung der Anregungsenergie ist dem Verhältnis der Fragmentmassen proportional.

Inzwischen gibt es aber eine ganze Reihe experimenteller Daten, die gegen diese Annahme sprechen. Vandenbosch und Mitarbeiter beobachteten eher eine Gleichverteilung der Energie als ein Temperaturgleichgewicht [Van 84], während Sohlbach und Mitarbeiter berichten, daß die Energieverteilung stark von der Richtung des Massenflusses abhängt [Soh 85], wobei die Donatoren kalt bleiben, während die Akzeptoren hoch angeregt sind. Dieser Befund wird durch neuere Ergebnisse belegt, wo in dreidimensionalen Korrelationsstudien die Anregungsenergie in Abhängigkeit von Energieverlust und Fragmentmasse betrachtet wurde [Pla 89, Tök 91]. Die Ungleichverteilung der Anregungsenergie zwischen Donator und Akzeptor ist bei kleinen Energieverlusten am stärksten ausgeprägt.

In Reaktionen, die an der Barriere durchgeführt wurden ($E_{cm} = B$) konnte ebenfalls mehrfach gezeigt werden, daß beim Massenfluß zur Symmetrie eine extreme Ungleichverteilung der Anregungsenergie zwischen Donator und Akzeptor auftritt [Gäg 86, Kel 87, Bel 89, Sce 90, Fun 91]. Um dieses Phänomen zu erklären, gibt es zwei theoretische Ansätze:

- Da bei Reaktionen an der Barriere keine Reibungskräfte wirken, kann es zu einem hochgeordneten Massenfluß in eine Richtung kommen, wobei Nukleonen aus den äußeren Orbitalen des Targets in unbesetzte Orbitale des Projektils wandern. Man erhält also ein kaltes Core des Targetkerns (Donator), während der projektilähnliche Akzeptor eine der Zahl der übertragenen Nukleonen entsprechende Menge von Teilchen - Loch - Anregungen erhält. Prinzipiell ist natürlich auch ein Transfer vom Projektil zum Target möglich. Auf jeden Fall ist der Akzeptor hoch angeregt und der Donator kalt.
- Eine alternative Interpretation der Daten geht dagegen von einem stochastischen Austausch von Nukleonen aus. Dieser „random walk“ ist der allgemeinen Massendrift

überlagert, so daß der Phasenraum in beiden Kernen abgetastet wird [Hen 88]. Wenn man dabei von einer speziellen Niveaudichte an der Fermikante ausgeht, erhält man für die Aufteilung der Anregungsenergie die folgende Beziehung:

$$\frac{E_L^*}{E_H^*} = \left(\frac{A_H}{A_L} \right)^{5/3}$$

Das würde bedeuten, daß nicht dem Massenfluß, sondern der Massenverteilung die entscheidende Bedeutung zukäme. In diesem Fall wäre immer der leichtere Partner hoch angeregt, während der schwerere kalt gebildet wird. Diese Beschreibung in Abhängigkeit von der „single particle strength“ wird allerdings in [Rei 92] vehement kritisiert.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten unterscheiden zu können, ist es notwendig, auch Produkte unterhalb des Projektils und oberhalb des Targets zu betrachten. Die bisherigen Daten, die einen weiten Bereich von $\frac{A_H}{A_L}$ umfassen, wurden meist in Experimenten gewonnen, die eine ganz andere Zielsetzung hatten. Die Reaktionen $\text{Ar} + \text{U}$ und $\text{Ca} + \text{Cm}$ hatten die Synthese schwerer Elemente zum Ziel [Gäg 86, Sce 90], bei ^{50}Ti , ^{54}Cr , $^{58}\text{Fe} + ^{208}\text{Pb}$ stand die Synthese der Elemente 109, 106 und 108 im Vordergrund [Kel 87, Kel 87a], während beim Experiment $^{86}\text{Kr} + ^{130}\text{Te}$ Untersuchungen zu Transfer und Fusion gemacht wurden [Bel 89, Rei 92]. Die schwersten betrachteten Systeme, $\text{U} + \text{U}$ und $\text{U} + \text{Au}$ dienten schließlich zum Studium von Reaktionen sehr schwerer Kerne an und unterhalb der Coulombbarriere [Fun 91]. Alle daraus gewonnenen Daten scheinen die Annahme einer Energieverteilung in Abhängigkeit von der Massendrift zu stützen, während eine Energieverteilung proportional zu $(A_H/A_L)^{5/3}$ weniger wahrscheinlich scheint.

Um das „Excitation Energy Sharing“ genauer zu untersuchen und erstmals auch Produkte mit $Z < Z_{\text{Proj}}$ und $Z > Z_{\text{Target}}$ in die Betrachtung mit einzubeziehen, wurde die Reaktion $^{51}\text{V} + ^{197}\text{Au}$ ausgewählt. Dabei wurde einmal bei $E_{\text{cm}} = B$ bestrahlt, in einer zweiten Bestrahlung wurde die Einschußenergie im Schwerpunktsystem um 25 MeV erhöht. Die Reaktionsprodukte wurden einer aufwendigen chemischen Trennung unterworfen [Kle 89]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Trennverfahren für die Lanthaniden und das Yttrium entwickelt, wobei Kationenaustausch und Komplexbildung mit α -Hydroxiisobutyrat zum Einsatz kamen [Gob 89]. Die quantitative Bestimmung der Lanthaniden sowie von Yttrium und Scandium mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse erlaubt es, selbst kleinste Mengen empfindlich nachzuweisen.

	VAU1	VAU2	VAU3
Dauer [min]	1071	1348	774
Strahlintegral	7.25×10^{16}	2.01×10^{17}	6.22×10^{16}
E_{LAB} [MeV]	246.1	246.1	277.6
E_{cm} [MeV]	195.5	195.5	220.5
E/B	1.00	1.00	1.13

Tabelle 6: *Parameter der Experimente, bei denen eine Lanthanidentrennung durchgeführt wurde. Das Strahlintegral ist in Teilchen angegeben.*

4.2 Experimenteller Teil

4.2.1 Bestrahlung

Die Experimente wurden am Bestrahlungsplatz X1 am Beschleuniger UNILAC der GSI durchgeführt. Es wurden Z- und A-Verteilungen in der Reaktion $^{51}\text{V} + ^{197}\text{Au}$ bei Laborenergien von 4.86 und 5.48 MeV/u gemessen. Die Goldtargets hatten eine Dicke von $360 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Sie waren auf einem Targetrad montiert, das mit dem gepulsten Strahl des UNILAC synchronisiert war. Das Rad rotierte in einem Winkel von 45° zur Strahlrichtung in einer zylindrischen Dose von 4 cm Länge und 4 cm Durchmesser. Durch die schräge Anordnung des Targetrads wird verhindert, daß Reaktionsprodukte, die unter einem Laborwinkel von 90° emittiert werden, im Target steckenbleiben. Die Dose war innen mit einer Catcherfolie aus Kupfer ausgekleidet, in der die Reaktionsprodukte abgestoppt wurden. Die Dicke der Catcherfolie betrug $36 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Durch die Geometrie von Target und Streudose kann ein Winkelbereich von nahezu 4π abgedeckt werden.

Nach Ende der Bestrahlung wurde die Folie ausgebaut und in zwei Hälften zerschnitten. Der eine Teil wurde in Salpetersäure aufgelöst und der chemischen Trennung unterworfen. Die andere Hälfte wurde zur Bestimmung der chemischen Ausbeuten direkt der γ -Spektroskopie zugeführt.

Insgesamt gab es vier Bestrahlungen. In den ersten drei wurde die Einschußenergie $E_{cm} = B$ gewählt, wobei B die Höhe der Barriere nach dem Modell von Bass ist [Bas 80]. Im letzten Experiment wurde bei einer um 25 MeV erhöhten Energie bestrahlt. Die Parameter der einzelnen Bestrahlungen sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Neben den dort aufgeführten Experimenten wurde noch eine kurze Bestrahlung durchgeführt (VAU0), um die Bestrahlungsbedingungen zu überprüfen, hierbei wurde nur ein verkürzter Trennungsgang für die „sub-Projektil“- und „above-Target“-Produkte durchgeführt [Kle 93].

4.2.2 Chemische Trennung und Probenpräparation

Die hier beschriebene Isolierung und Trennung der Lanthaniden und des Yttriums ist Bestandteil eines umfangreichen Trennungsgangs, der von P. Klein entwickelt wurde und der in [Kle 89] ausführlich beschrieben wird. Die Lanthanidentrennung ist Teil der „Aufarbeitung des Hydroxidniederschlags“, die in Abbildung 18 dargestellt wird. Sie erfolgte

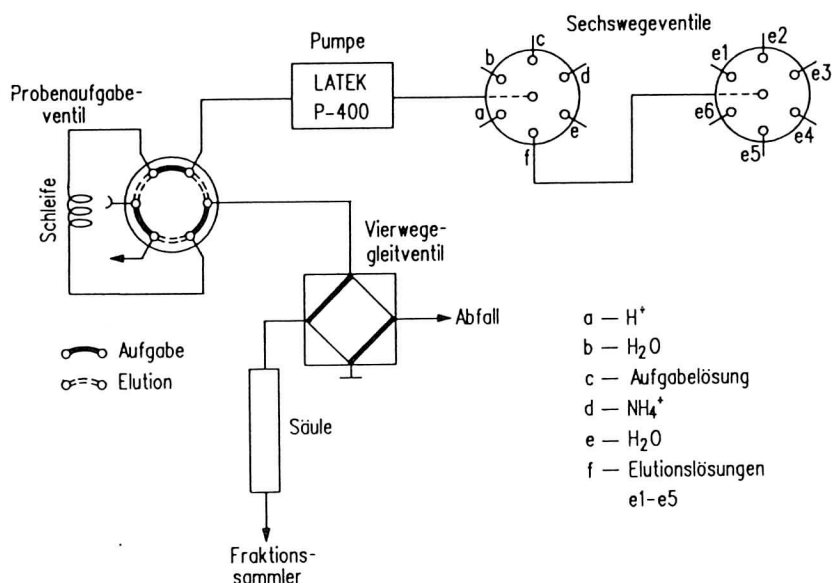


Abbildung 17: Konfiguration des bei der Lanthanidentrennung benutzten HPLC-Systems. Die Elutionslösungen e1-e5 sind im Text erklärt.

durch Elution mit gepufferter α -Hydroxiisobuttersäure nach Adsorption am Kationenaustauscher. Um alle Lanthaniden vollständig voneinander zu trennen, bietet sich die Technik der Gradientenelution an [Scä 77, Fot 67, Elc 79]. Im Prinzip wäre es möglich, Einzelelementfraktionen herzustellen, das war aus meßtechnischen Gründen jedoch nicht sinnvoll, da insgesamt nur sechzehn Detektoren zur Verfügung standen. Aus diesem Grund wurden jeweils Gruppen von drei bis fünf Elementen zusammengefaßt. Der benutzte Austauscher (Aminex A6 in der H^+ -Form) wurde in Glassäulen von 60 mm Länge und 2 mm Durchmesser gefüllt, die Teil des in [Gob 89] beschriebenen HPLC-Systems sind. Da mit einem stufenförmigen Gradienten gearbeitet wurde [Zha 81], war es erforderlich, ein zweites Sechs-Wege-Ventil in die Apparatur zu integrieren, um die verschiedenen Elutionslösungen fördern zu können. Die Konfiguration des Gesamtsystems zeigt Abbildung 17.

Die Säule wurde auf $87^\circ C$ thermostatisiert, weil die Trennleistungen bei erhöhter Temperatur besser sind. Die Elutionslösungen wurden aus 0.35 M α -HIB durch Zugabe von Ammoniak hergestellt. Die entsprechenden pH-Werte und Ligandenkonzentrationen sind mit der Zuordnung zu den Ventilstellungen in Abbildung 17 in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Als Striplösung wurde 0.5 M α -HIB mit einem pH von 5 benutzt.

	pH-Wert	pL	Elemente
e1	3.5	1.04	Lu-Er Er-Dy, Y
e2	3.8	0.84	(Dy)-Sm
e3	4.4	0.54	(Sm)-Nd
e4	7.2	0.45	Pr-La
e5	Striplösung		

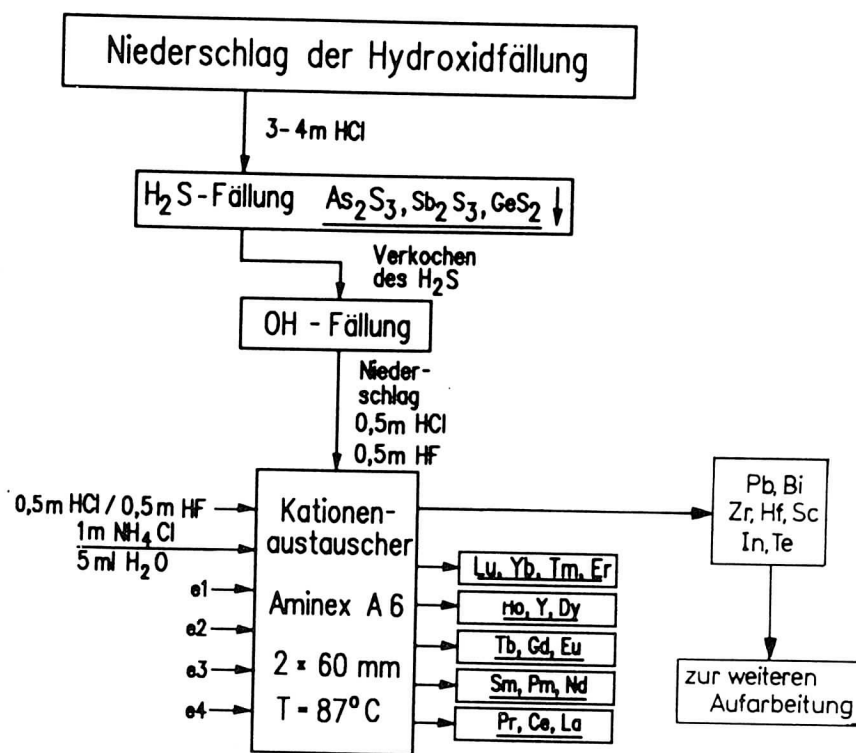


Abbildung 18: Teil des Trennungsgangs zur Aufarbeitung der Reaktionsprodukte mit $19 \leq Z \leq 84$

Die Einteilung wurde dabei so gewählt, daß die Schnittstellen entweder zwischen zwei Elementen oder in einem Element mit vielen stabilen Isotopen liegen, damit möglichst wenig Information verlorengeht. Das ursprüngliche Vorhaben, Yttrium allein abzutrennen, ließ sich nicht realisieren, weil sein Ionenradius sich kaum von dem des Holmiums unterscheidet, so daß eine Trennung nur mit erheblichem zusätzlichem Aufwand möglich gewesen wäre. Stattdessen wird es zusammen mit der Hauptmenge Dysprosium, dem Holmium und dem Rest des Erbiums in der zweiten Fraktion eluiert.

Wie in Abbildung 18 zu sehen ist, enthält der Niederschlag einer vorangehenden Hydroxidfällung außer den Lanthaniden und Yttrium noch die Elemente Blei, Bismut, Scandium, Indium, Zirkon und Hafnium, von denen die Lanthaniden und das Yttrium bei der Aufgabe auf den Kationenaustauscher abgetrennt werden müssen. Dabei macht man sich den Umstand zunutze, daß die Seltenen Erden in wäßriger Lösung praktisch nur kationische Komplexe bilden, die auf der Säule festgehalten werden, während die anderen Elemente als anionische Komplexe vorliegen und deshalb nicht adsorbiert werden.

Als Aufgabelösung wurden verschiedene HCl/HF-Gemische getestet. Dabei sollte die HCl-Konzentration 1.3 mol/l nicht übersteigen, damit das Blei nicht ausfällt. Gleichzeitig muß die HF-Menge groß genug sein, damit das Scandium komplexiert wird und durchläuft,

aber nicht so groß, daß die Lanthaniden als Fluoride gefällt werden. Ein Gemisch aus 0.5 M HCl/0.5 M HF erwies sich als am besten geeignet. Damit wird der Niederschlag gelöst und über die Schleife aufgegeben. Anschließend wurde mit 4 ml der Aufgabelösung nachgespült, um Verluste durch Hydrolyse und Adsorption in der Schleife zu vermeiden. Nach der Aufgabe wird der Austauscher mit 5 ml 1 M NH_4Cl in die Ammoniumform überführt und mit 5 ml Wasser gewaschen.

Die Fraktionsgröße wurde in Vorversuchen optimiert, dabei wurde auf die Ergebnisse der dieser Arbeit vorangehenden Diplomarbeit [Gob 89] aufgebaut. Zwischen den einzelnen Fraktionen wurde die Apparatur bei einem Wechsel des Elutionsmittels mit 5 ml der neuen Lösung gespült, um unkontrollierte Gradienten zu verhindern. Zum Abschluß wurde die Säule mit 2 ml der Striplösung gespült, um eventuell darauf verbliebene Aktivitäten zu entfernen. Anschließend wurde mit 5 ml 2 M HCl regeneriert und mit der gleichen Menge Wasser gewaschen, so daß die nächste Trennung durchgeführt werden konnte. Der Zeitbedarf für eine Trennung liegt bei rund 45 Minuten.

Bei der Strahlzeit wurden insgesamt vier Trennungen durchgeführt. In den ersten beiden kam es wegen eines vertauschten Schlauchanschlusses (anstatt mit HCl/HF wurde nach der Aufgabe mit Ammoniumchlorid gespült und umgekehrt) zu einer verzögerten Elution der ersten beiden Fraktionen, so daß in der dritten alle Elemente von Lutetium bis Samarium auftauchten. Aus diesem Grund wurde in Experiment VAU2 auf die Messung des integralen Spektrums verzichtet und stattdessen die zweite Folienhälfte ebenfalls gearbeitet, so daß bei der niedrigen Energie insgesamt drei Lanthanidentrennungen durchgeführt wurden, die im Folgenden mit VAU1, VAU2a und VAU2b bezeichnet werden. Die in Reagenzgläsern aus Polyethylen gesammelten Fraktionen wurden in 25 ml-Bechergläser überführt, vorsichtig eingedampft und zweimal mit 200 μl konz. HNO_3 abgeraucht, um den Komplexbildner zu entfernen. Der Rückstand wurde in 3 ml 2 M HNO_3 aufgenommen und nach Zugabe von 200 μg Eisenträger in der Hitze mit konzentrierter Ammoniaklösung gefällt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, der Niederschlag getrocknet und auf dem Probenhalter befestigt. Um bei der späteren Ausbeutebestimmung durch Neutronenaktivierung hohe Untergrundzählraten durch den sonst zur Probenpräparation benutzten Tesafilm zu vermeiden, wurde zunächst eine Trennschicht aufgebracht, die es ermöglicht, zu einem späteren Zeitpunkt, den Filter mit dem daranhaftenden Niederschlag durch Ausstanzen zerstörungsfrei vom Probenhalter zu lösen. Zum Schluß wurde mit Mylarfolie abgeklebt.

Die Ausbeute der chemischen Trennung liegt bei $92 \pm 5\%$, dazu kommen die Verluste in den der Chromatographie vorangehenden Trennschritten. Um die Ausbeute zu bestimmen, wurden nach dem Auflösen der Kupferfolie inaktive Träger zugegeben, da die als Tracer in Frage kommenden Radioisotope ebenfalls in der Reaktion gebildet werden. Die Ergebnisse der Ausbeutebestimmung mittels INAA sind in einem eigenen Abschnitt zusammengefaßt.

4.2.3 Messung der Proben und Spektrenauswertung

Die Meßproben aller vier Trennungen wurden bis zu zwei Monate lang γ -spektroskopisch untersucht. Hierzu standen bei GSI sowie im Institut für Kernchemie jeweils acht unter-

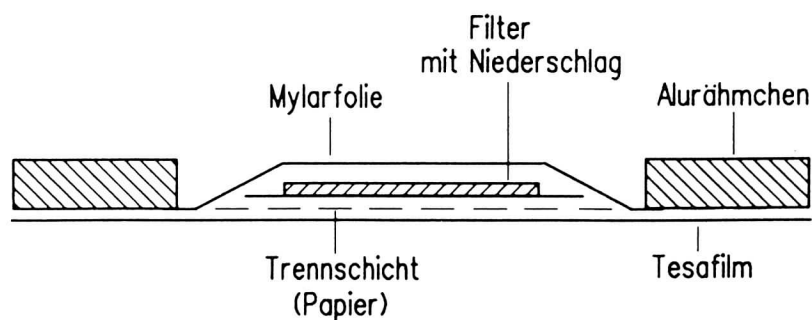


Abbildung 19: Aufbau des Probenträgers mit Präparat.

grundarme Ge(Li)-Detektoren zur Verfügung. Zur Abschirmung gegen Untergrundstrahlung waren die Detektoren in Bleiburgen mit Kupfer- und Cadmiumauskleidung untergebracht. Da die Proben zu Beginn der Messungen hohe Aktivitäten haben, sind die Probenhalter mit mehreren Einschüben ausgestattet, um Messungen bei unterschiedlichen reproduzierbaren Abständen zwischen Präparat und Detektor zu ermöglichen. Die Meßzeiten wurden sukzessive von einer Stunde bis auf mehrere Tage verlängert. Die Spektren wurden zur off-line-Auswertung auf Magnetband gespeichert. Die Eichung der γ -Detektoren erfolgte mit Multielementstandards der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt und wurde regelmäßig überprüft, um Verschiebungen der Kanal-Energie-Eichung oder Verschlechterungen von Auflösung und Efficiency dokumentieren zu können.

Die Auswertung der γ -Spektren erfolgte mit einer interaktiven Version des Codes GAMANAL [Gun 71], anschließend wurden Halbwertszeitanalysen mit dem Programm TCL im interaktiven Graphikmodus durchgeführt. Damit sind Fits mit mehreren abhängigen und unabhängigen Komponenten möglich, wobei man die Halbwertszeiten vorgeben oder als freie Parameter an die Daten anpassen kann. Die Nuklidzuordnung erfolgte mit Hilfe von Auszügen aus dem Katalog von Reus und Westmeier [Reu 83]. In diesen Auszügen sind die Zerfallsdaten (Energien, Halbwertszeiten und γ -Intensitäten) der möglicherweise in einer Probe enthaltenen Nuklide zusammengestellt. Die ermittelten Anfangsaktivitäten der einzelnen Linien wurden mit der jeweiligen γ -Intensität gefaltet und auf Files geschrieben, die mit dem Programm BEAM weiterverarbeitet werden können, um die Wirkungsquerschnitte zu bestimmen. Schwankungen der Strahlintensität werden dabei vom Programm intern berücksichtigt. Die so erhaltenen Querschnitte müssen noch korrigiert werden, um die Nachbildung durch den Zerfall des Vorläufers in der Zeit zwischen Bestrahlungsende und chemischer Trennung zu korrigieren. Dies geschieht von Hand in einem iterativen Verfahren. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 20 zusammengefaßt.

4.2.4 Bestimmung der chemischen Ausbeute durch Neutronenaktivierung

Nach Abschluß der γ -Messungen wurde die chemische Ausbeute in Bezug auf den Gesamt-trennungsgang durch Neutronenaktivierung bestimmt. Hierbei wurden die Bestrahlungseinrichtungen des TRIGA Mainz genutzt.

Element	Einsatzmenge [μg]	Standard für Fraktion					
		1	2	3	4a	4b	5
Sc	10.03	10%					
Lu	0.997	100%					
Yb	2.007	100%					
Tm	10.077	100%					
Er	2.007	100%	50%				
Ho	0.517		100%				
Dy	0.100		33%	66%			
Tb	4.013			100%			
Gd	2.007			100%			
Eu	0.099			100%			
Sm	0.493			20%	80%	20%	
Nd	10.077				50%	100%	50%
Pr	2.508					10%	100%
Ce	7.585						100%
La	0.493						100%

Tabelle 7: Trägermengen und Zusammensetzung der 100%-Standards. Bei der Bestimmung von Fraktion 4 wurden zwei Standards angesetzt, um der Verschiebung der Fraktionsgrenzen in den ersten beiden Trennungen Rechnung zu tragen.

4.2.4.1 Herstellung der Standards: Da die gebildeten Aktivitäten direkt proportional zur Zahl der in der Probe enthaltenen Atome eines bestimmten Elements sind, ist die Relativbestimmung durch Vergleich mit Standards das einfachste Verfahren, um zuverlässige Angaben über den Gehalt dieses Elements in der Probe machen zu können.

Im vorliegenden Fall wurden Standards hergestellt, deren Zusammensetzung derjenigen der Proben glich, auch Präparation, Bestrahlung und Messung erfolgten jeweils in der gleichen Weise, um größtmögliche Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Von jeder einzelnen Fraktion wurde eine Eichreihe hergestellt, wobei 10, 25, 50 und 100% der in der Trennung eingesetzten Menge gemessen wurden. Elemente, die unter Umständen in zwei Fraktionen auftauchen können, wurden auch in beiden Standards eingesetzt, meist in unterschiedlichen Mengen. Tabelle 7 faßt die einzelnen Elemente mit den in der Trennung eingesetzten Trägermengen sowie dem Anteil in den Standards für die einzelnen Fraktionen zusammen.

Beim Ansetzen der Träger wurde von Stammlösungen ausgegangen, die je 5 mg/ml der entsprechenden Elemente als Nitrate enthalten. Von diesen Stammlösungen wurden 10–200 μl mit 0.2 M HNO_3 auf 1 ml verdünnt, davon wurden jeweils 10 μl beim Auflösen der Kupferfolie zugegeben. Yttrium wurde nicht aktiviert, da man davon ausgehen kann, daß die chemische Ausbeute über das ^{88}Y aus dem integralen Spektrum bestimmt werden kann. Der Fehler der eingesetzten Menge setzt sich zusammen aus dem Fehler der

Einwaage ($< 0.2\%$), dem Pipettierfehler beim Verdünnen ($0.26\text{--}3.2\%$) sowie dem Fehler beim Abpipettieren der $10\ \mu\text{l}$ (3.2%). Im Falle von Holmium, Dysprosium und Europium kommt noch ein weiterer Fehler von 0.5% hinzu, weil hierbei die Stammlösungen vor der Verwendung um $1:10$ (Dy) beziehungsweise $1:5$ (Ho, Eu) verdünnt wurden.

Auch die Standards wurden aus den oben erwähnten Stammlösungen hergestellt. Dazu wurden jeweils verschiedene Lösungen angesetzt, deren Konzentration so gewählt war, daß $100\ \mu\text{l}$ 100% der in Tabelle 7 angegebenen Menge entsprachen. Von jeder Fraktion wurde eine Verdünnungsreihe angesetzt (siehe oben).

Da bei der Bestrahlung mit Neutronen alle in der Probe und ihrer Verpackung vorhandenen Elemente aktiviert werden, ist es von größter Bedeutung, Materialien zu benutzen, die nur wenig zum Untergrund beitragen und Kontaminationen möglichst weitgehend auszuschließen. Aus diesem Grund wurde bei der Präparation der Meßproben auf die Verwendung des sonst üblichen Tesafilms verzichtet. Tesafilm besteht aus PVC und enthält, bedingt durch den Herstellungsprozeß, neben Chlor auch Zink, Zinn und Brom. Vor allem wegen des Chlorgehalts ist er für Bestrahlungen mit kurzen Abklingzeiten nur bedingt geeignet, da bei 5 Minuten Bestrahlungsdauer $1600\ \text{kBq}\ ^{38}\text{Cl}$ ($t_{1/2} = 37.2\ \text{min}$) erzeugt werden [Hub 91]. Stattdessen kamen eine selbstklebende Klarsichtfolie (Hetzl International) sowie verschweißte Polyethylen-Tüten zum Einsatz. Um den Einfluß des durch die Probenpräparation und -verpackung induzierten Untergrundes auf die Reproduzierbarkeit der Zählrate zu bestimmen, wurden zwei Blindproben hergestellt und zur Messung verpackt:

- a. Eisenhydroxid auf Membranfilter und passende Mylarfolie in einer verschweißten Polyethylenfolie verpackt und
- b. Hydroxid, Filter und Mylarfolie mit einer zweiten Mylarfolie auf der Klarsichtfolie abgeklebt.

Diese Blindproben wurden wie die echten Proben bestrahlt und gemeinsam mit einem schwach aktiven ^{152}gEu -Präparat gemessen. Dabei wurden die gleichen Abkling- und Meßzeiten wie bei den Originalproben gewählt. Anschließend wurden die Zählraten des Europiums allein und mit den Verpackungen verglichen. Die Reproduzierbarkeit wurde als ausreichend betrachtet, wenn die Abweichungen von der untergrundfreien Zählrate kleiner als fünf Prozent waren. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn die Nettopeakfläche mindestens tausend Impulse enthält. Eine Liste der gefundenen Fremdelemente enthält die nachstehende Tabelle. Mit Ausnahme des Antimons in der Klarsichtfolie und des Broms in den PE-Tüten handelt es sich nur um geringe Mengen, wobei Interferenzen der Untergrundlinien mit den Indikatorlinien der einzelnen Probenbestandteile nicht auftraten.

Niederschlag	Fe, Mn (aus Fe)
Klebefolie	Sb, Br, Au, Ag, K, In, Cr?
PE-Tüten	Br, Sb, Au, K, Cr, Zn, As?, Ag?
Sonstiges	Na, Cl, Al, Mg (aus Al), Ar

Die Anwesenheit von Natrium und Chlor läßt sich auch bei sehr sorgfältigem Arbeiten nie ganz vermeiden. ^{41}Ar entsteht vor allem bei der Verwendung der Tüten durch Aktivierung des in der Luft enthaltenen Argons, das sich nach der Bestrahlung leicht durch

Anschneiden der Tüte entfernen läßt. Aluminium und das daraus durch (n,p)-Reaktion gebildete Magnesium tauchen nur bei den Rohrpostbestrahlungen auf, weil beim Transport der Proben immer ein wenig Aluminium abgerieben wird, diese Kontaminationsquelle kann durch sauberes Arbeiten praktisch völlig ausgeschaltet werden.

4.2.4.2 Vorbereitung der Meßproben: Um bei der Messung der Standards bezüglich des Untergrundes die gleichen Bedingungen zu haben wie bei der Bestrahlung der Originalproben, wurde die Probenpräparation auf die gleiche Weise durch Fällung an Eisenhydroxid durchgeführt.

Nach Abschluß der γ -Messungen wurden die Lanthanidenfraktionen der einzelnen Trennungen aus dem Probenhalter ausgestanzt und zusammen mit der obenauffliegenden Mylarfolie neu verpackt. Um die Störungen durch den Untergrund zu minimieren, wurden die Proben und Standards der Fraktionen 2, 3 und 4 in PE-Tüten verpackt, während das Scandium sowie Fraktion 1 und 5 mit der Klarsichtfolie präpariert wurden. Zur Bestrahlung wurden sie nochmals in zwei Lagen PE-Folie eingeschweißt, um Kontaminationen zu vermeiden.

4.2.4.3 Bestrahlung und Messung: Bestrahlungs- und Meßzeiten wurden an die Zerfallseigenschaften der einzelnen Nuklide angepaßt. Die Bedingungen wurden in Vorversuchen mit Einzelelementstandards und simulierten Fraktionen getestet und optimiert. Am Mainzer TRIGA-Reaktor stehen verschiedene Bestrahlungseinrichtungen zur Verfügung, mit denen bei verschiedenen Neutronenflüssen unterschiedlich lange bestrahlt werden kann. Die Kurzzeitbestrahlungen erfolgten in Rohrpost II, die eine Transportzeit von 7 s hat. Der Fluß thermischer Neutronen Φ_{th} beträgt hier $1.4 \cdot 10^{12} n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$. Für Langzeitbestrahlungen wurde das Karussell benutzt ($\Phi_{th} = 7 \cdot 10^{11} n \cdot cm^{-2} s^{-1}$). Darin rotieren die Proben um den Reaktorkern, um horizontale Gradienten des Neutronenflusses auszugleichen.

Nach dem Auspacken wurden die Proben mit Aceton abgewaschen, um äußerlich anhaftende Kontaminationen zu entfernen, mit doppelseitigem Klebeband auf einem Probenhalter aus Plexiglas befestigt und zur Messung gebracht. Zur Messung standen vier Ge(Li)-Detektoren in Bleiburgen zur Verfügung. Kanal-Energie-Eichung und die Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit erfolgten mit Hilfe von Multielementstandards. Die Steuerung und Datenaufnahme erfolgte über eine μ -PDP, die Spektren wurden auf der Festplatte gespeichert und zur Auswertung auf die VAX überspielt. Da Vorversuche ergeben hatten, daß keine Probleme mit Linienüberschneidungen zu erwarten waren, wurde das automatische Auswerteprogramm RAYGUN benutzt. Die Ergebnisse wurden ausgedruckt und von Hand ausgewertet.

4.2.4.4 Auswertung: Das Programm RAYGUN druckt für jeden gefundenen Peak die Kanalzahl, die Nettopeakfläche mit Fehler, die Aktivität in Bq und die Energie aus. Für jedes Element wurden von ein bis zwei Isotopen die intensivsten Linien ausgewählt. Für jede Indikatorlinie wurde mit Hilfe des Programms LINREG eine Eichgerade ermittelt. LINREG arbeitet mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Aus den Zählraten der aktivierten Originalproben wurde mit Hilfe von Steigungen und Achsenabschnitten der Eichgeraden der Gehalt der entsprechenden Elemente ermittelt. Wenn mehrere Eichgeraden vorlagen wurde als Gehalt der Mittelwert der einzelnen Bestimmung angenommen.

Zum Fehler tragen der Fehler der Einwaage ($\leq 5\%$), die statistischen Fehler der Zählraten von Standard und Probe (jeweils $\leq 5\%$) sowie Schwankungen der Nachweiswahrscheinlichkeit ($\leq 5\%$) bei. Außerdem gehen die Fehler von Steigung ($\leq 1\%$) und Achsenabschnitt ($\leq 2\%$) der Eichgeraden ein. Durch quadratische Addition erhält man als Obergrenze für den Fehler der chemischen Ausbeute 9%. Die Ausbeuten von Yttrium und Promethium wurden aus den integralen Spektren bestimmt.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Chemische Ausbeuten

In Tabelle 8 sind die mit dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Verfahren ermittelten chemischen Ausbeuten der einzelnen Trennungen zusammengefaßt. Im Falle von Yttrium und Promethium wurde die Ausbeute aus den integralen Spektren bestimmt, hier sind die Fehler wesentlich größer als bei der Neutronenaktivierung. Sie bewegen sich zwischen 18 und 25% vom Meßwert, während der Fehler der mittels NAA bestimmten Ausbeuten maximal 9% beträgt.

4.3.2 Wirkungsquerschnitte

Wie bereits im Abschnitt über die Messung der Proben und die Spektrenauswertung erwähnt, wurden die Bildungsquerschnitte der einzelnen Isotope mit Hilfe des Programms BEAM aus den Anfangsaktivitäten zum Zeitpunkt der chemischen Trennung, der Zeit zwischen Bestrahlungsende und chemischer Trennung, und den Strahlprofilaten berechnet.

Da in jeder Fraktion mehrere Elemente mit unterschiedlichen chemischen Ausbeuten vorlagen, wurde diese zunächst als quantitativ angenommen und erst später mit dem tatsächlichen Wert korrigiert. Weitere Faktoren, die zu berücksichtigen sind, sind die Targetdicke, die Umladung der Projektile im Target, da die Zahl der Projektilteilchen durch Division des elektrischen Strahlintegrals durch die Ladung ermittelt wird, ferner die Tatsache, daß in der Catcherfolie Ausschnitte für das Targetrad, den Strahl und die Strahldiagnose angebracht waren, so daß insgesamt nur 86% von 4π abgedeckt waren. Darüberhinaus ist zu beachten, daß bei jeder Trennung nur die Hälfte des Catchers aufgearbeitet wurde. Die so ermittelten Querschnitte sind nur Näherungswerte, da noch die Nachbildung aus den Vorläuferkernen in der Zeit zwischen Bestrahlungsende und chemischer Trennung einbezogen werden muß. Die Vorläuferkorrektur erfolgt am besten in einem iterativen Verfahren, wobei man im ersten Durchgang von den unkorrigierten Werten der Vorläuferquerschnitte ausgeht. Auf diese Weise erhält man nach ein bis zwei weiteren Durchgängen konsistente Werte. Eine Zusammenstellung aller Wirkungsquerschnitte der einzelnen Trennungen enthält der Anhang.

	VAU0	VAU1	VAU2	VAU3
Sc	17.4%	6.9%	26.4%	20.9%
	VAU1	VAU2a	VAU2b	VAU3
Lu	56.3%	42.1%	76.7%	45.4%
Yb	71.1%	63.0%	74.8%	75.8%
Tm	67.2%	66.2%	54.5%	52.8%
Er	75.9%	62.6%	F1: 17.2%	58.9%
			F2: 59.9%	24.8%
Ho	86.7%	100%	85.4%	84.2%
Y	37%	74%	64%	67%
Dy	F3: 80.2%	84.2%	F2: 23.3%	38.9%
	F4: 0.5%		F2: 82.0%	54.5%
Tb	75.3%	71.0%	91.2%	96.5%
Gd	73.3%	69.2%	82.0%	89.8%
Eu	87.0%	93.5%	99.1%	92.8%
Sm	75.0%	F3: 1.4%	10.6%	24.2%
		F4: 90.4%	63.3%	49.7%
Pm	42%	36%	45%	65%
Nd	L4: 82.1%	78.9%	86.5%	100%
	L5: 23.7%			
Pr	79.1%	67.7%	62.9%	59.7%
Ce	68.7%	58.1%	69.8%	71.3%
La	60.7%	29.3%	36.6%	43.5%

Tabelle 8: Chemische Ausbeuten für die Lanthaniden, Yttrium und Scandium bei der Aufarbeitung der Produkte der Reaktion $^{51}\text{V} + ^{197}\text{Au}$.

Die Wirkungsquerschnitte im Bereich der Lanthaniden für die beiden Einschußenergien zeigen die Abbildungen 20 und 21, dabei wurden die gewichteten Mittelwerte der Einzeltrennungen und des Integralen Spektrums benutzt, um die Isotopenverteilung anzufitten. Untere Grenzwerte wurden angegeben, wenn von einem Isotop nur ein isomerer Zustand oder nur der nicht voll kumulierte Grundzustand beobachtet wurden. Diese sind in der Abbildung mit einem „↑“ gekennzeichnet.

Die Fehler der Querschnitte wurden für jedes Isotop einzeln berechnet. Der aus dem Fehler der Zählrate herrührende statistische Fehler zeigt große Schwankungen und spiegelt damit die großen Unterschiede in den Aktivitäten wieder, da die Halbwertszeiten sich im Bereich zwischen etwa einer Stunde und mehreren hundert Tagen bewegen. Außerdem wirkt sich bei kleinen Zählraten der Untergrund in den γ -Spektren wesentlich stärker aus. Die systematischen Fehler ergeben sich durch quadratische Addition des statistischen Fehlers mit dem Fehler der chemischen Ausbeute (9%), der Abweichungen der Detektorefficiency (5%), dem Fehler des Vorläuferquerschnitts, der mit 10% angenommen wurde und dem Fehler beim Halbieren der Catcherfolie (2%). Insgesamt ergibt sich bei der Bestimmung der Querschnitte ein Fehler von rund 15%.

An die Daten wurden Gaußverteilungen angefitet. Die dabei bestimmten Maxima $\langle A \rangle_Z^{sek}$ der Verteilungen bei festem Z sind sekundäre Größen, da die beobachteten Isotope durch Neutronenabdampfung aus den primären Fragmenten entstehen. Die Maxima der primären Isotopenverteilungen $\langle A \rangle_Z^{prim}$ kann man nach dem Prinzip der minimalen potentiellen Energie festlegen. Die Differenz $\langle A \rangle_Z^{prim} - \langle A \rangle_Z^{sek} = \langle \nu \rangle$, das ist die Zahl der abgedampften Neutronen, kann mit Hilfe von statistischen Verdampfungsrechnungen in Anregungsenergie $\langle E^* \rangle_Z$ umgerechnet werden. Dieser Teil der Auswertung wurde von P. Klein durchgeführt und ist in [Kle 93] ausführlich diskutiert.

4.3.3 Diskussion

Die Isotopenverteilungen im Bereich der Lanthaniden sind in Abbildung 20 und 21 zu sehen. Die an die Daten angepaßten Gaußkurven haben eine Breite von 4.5 Masseneinheiten, das stimmt mit dem Wert für die anderen, hier nicht betrachteten Elemente überein, deren $\sigma(A)$ -Verteilungen die gleiche Breite haben [Kle 93]. Die Verteilung der Querschnitte selbst ist relativ flach, insbesondere sind - im Gegensatz zu den Reaktionsprodukten in unmittelbarer Nähe von Projektil und Target - keine Gerade-Ungerade-Effekte zu erkennen. Der Verlauf der Querschnitte in Richtung zur Symmetrie deutet darauf hin, daß es nicht zur vollständigen Fusion mit anschließender Spaltung des Compoundkerns ${}_{102}^{248}\text{No}$ kommt. Stattdessen ist die Quasi-Spaltung der vorherrschende Reaktionstyp. Das ist erkennbar an dem breiten Minimum im Bereich der Symmetrie. Bei vollständiger Fusion mit anschließender Spaltung würde man dagegen einen Anstieg der Querschnitte im Bereich der Symmetrie erwarten.

Vergleicht man qualitativ die Maxima der Isotopenverteilungen der Lanthanidenelemente für die niedrige Energie ($E = B$) mit den berechneten Minima der Potentialenergiefläche (siehe auch Tabelle im Anhang), so erkennt man, daß sie für die leichten Lanthaniden bei der niedrigen Energie um rund drei Masseneinheiten nach links zur neutronen-

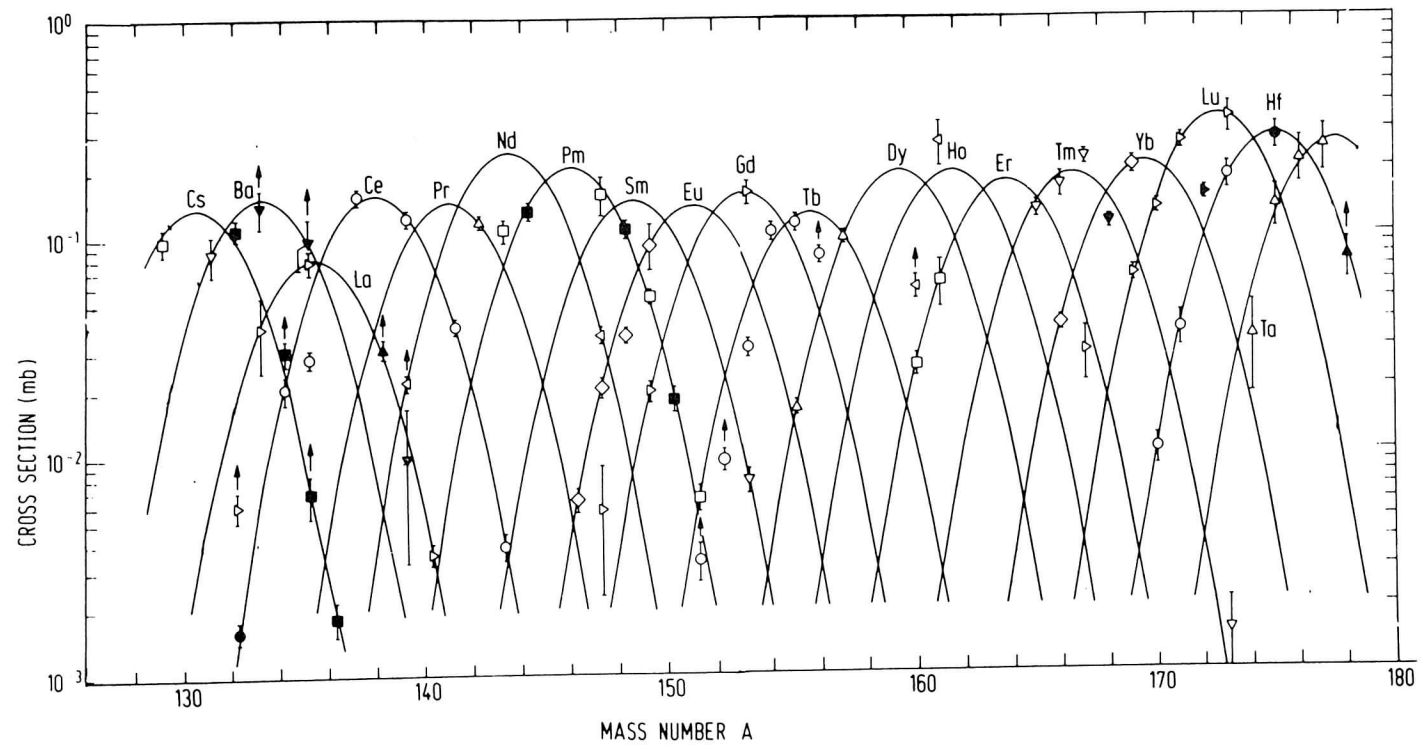


Abbildung 20: Isotopenverteilungen für die Lanthaniden aus der Reaktion $^{51}\text{V} + ^{197}\text{Au}$ bei $E = B$

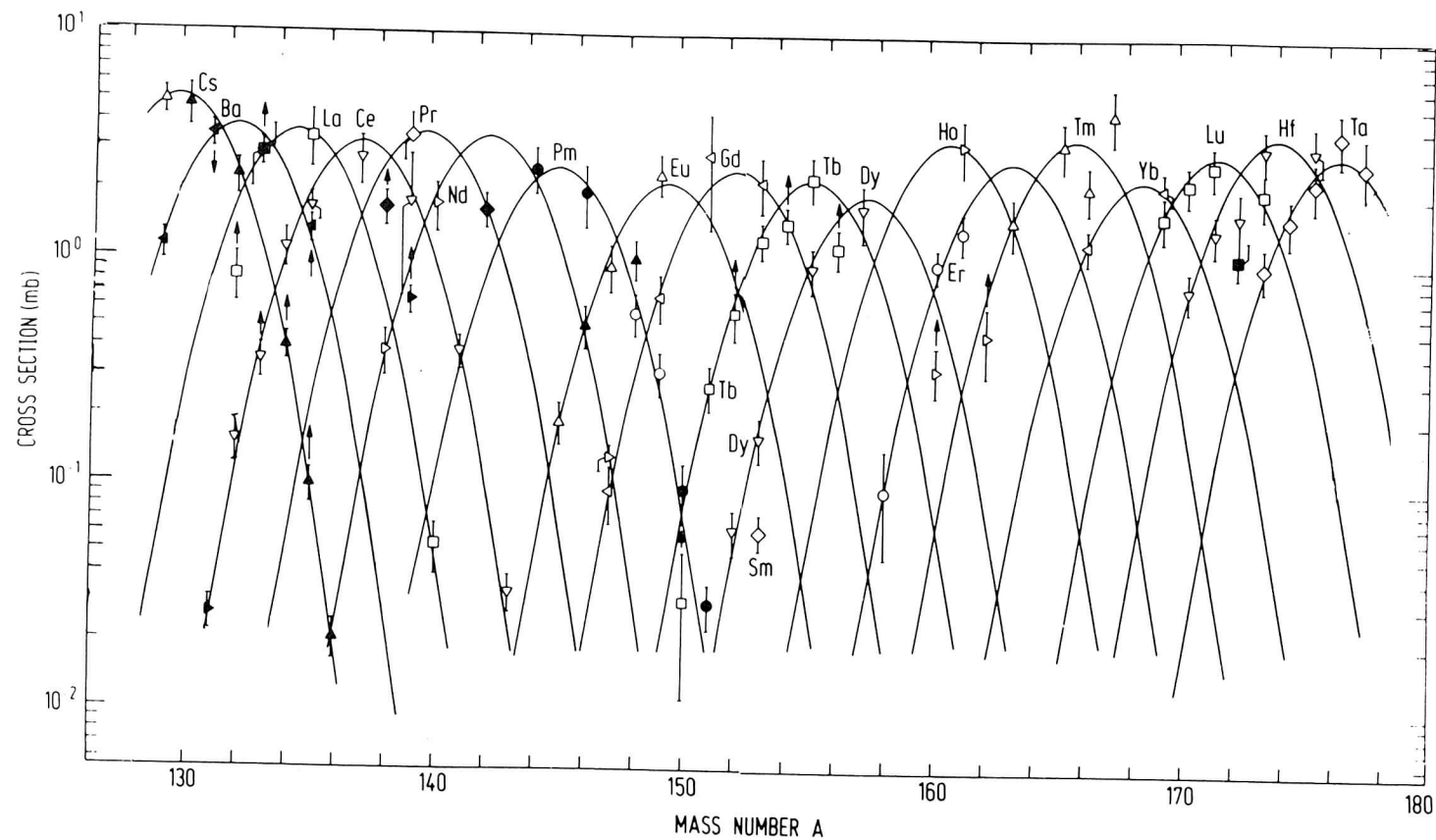


Abbildung 21: Isotopenverteilungen für die Lanthaniden aus der Reaktion $^{51}\text{V} + ^{197}\text{Au}$ bei $E = B + 25\text{MeV}$

armen Seite verschoben sind. Bei zehn bis elf MeV je abgedampftem Neutron und einer mittleren totalen Anregungsenergie von rund 65 MeV entspricht das etwa $\frac{E_{tot}}{2}$. Bei den schweren Lanthaniden oberhalb des Terbioms wird die Zahl der abgedampften Neutronen geringer, was einer Abnahme der Anregungsenergie entspricht. Insgesamt zeigt sich bei $E = B$ eine Verteilung der Anregungsenergie der Fragmente, die an die Sägezahnkurve bei der niederenergetischen Spaltung erinnert. Man kann dies möglicherweise mit Formfluktuationen am Zerreipunkt erklären [Rei 92]. Die schon früher beobachtete Verteilung der Anregungsenergie wird reproduziert: Kerne, die durch Abgabe von Valenznukleonen vom ^{197}Au an das ^{51}V aus dem Gold entstanden sind, wurden praktisch kalt gebildet, während die Akzeptoren die gesamte Anregungsenergie tragen. Die zum erstenmal überhaupt betrachteten Produkte des Massentransfers weg von der Symmetrie zeigen das gleiche Verhalten: Die Donatoren bleiben kalt, während die Akzeptoren hoch angeregt sind. Damit wird praktisch die Annahme eines hochgeordneten reibungslosen Nukleonentransfers aus den höchsten, besetzten Orbitalen des Donators in unbesetzte Orbitale des Akzeptors bei komplexen Kernreaktionen belegt.

Bei der um 25 MeV erhöhten Energie sind die Querschnitte um eine Größenordnung angestiegen, da die Barriere direkt überwunden werden kann. Betrachtet man die Lage der Maxima der Isotopenverteilungen im Bereich der Lanthaniden, so ist die Massendifferenz zwischen primären und sekundären Fragmenten größer geworden. Dies spiegelt die höhere totale Anregungsenergie wider. Die Abnahme der „missing mass“ bei den schweren Lanthaniden ist weniger ausgeprägt als an der Barriere. Das entspricht dem insgesamt beobachteten Trend hin zu einer Gleichverteilung der Anregungsenergie bei dieser leicht erhöhten Energie. Das dokumentiert sich noch deutlicher in den hier nicht behandelten Werten für die noch weiter von der Symmetrie entfernten Elemente: Die Produkte oberhalb des Projektils sind neutronenreicher als bei der Reaktion an der Barriere, die fraktionale Anregungsenergie nimmt ab. Umgekehrt sind die dazu komplementären Produkte unterhalb des Targets neutronenrmer als im vorangegangenen Experiment, was mit einer höheren Anregungsenergie korreliert ist. Man kann die Tendenz zur Gleichverteilung der Anregungsenergie mit der Einführung einer Reibungskraft interpretieren, wobei der vorher völlig reibungslose Fluß der Nukleonen vom Donator zum Akzeptor gestört wird.

5 Chemie und Zerfallseigenschaften des Hahniums

5.1 Einleitung und Motivation

Im Mittelpunkt des folgenden Kapitels stehen weitere Versuche zum chemischen Verhalten des Hahniums in wäßriger Lösung. Die bisherigen Untersuchungen zur Chemie dieses Transactinidelements erbrachten zum Teil die Bestätigung der den Experimenten zugrundeliegenden Vorhersagen. Daneben gab es aber auch überraschende Resultate, die eine eingehendere Untersuchung notwendig machten.

Nach der Entdeckung des Hahniums wurden zunächst vor allem thermochromatographische Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse die formale Einordnung in die fünfte Nebengruppe des Periodensystems bestätigten [Zva 70, Zva 76]. In den ersten Versuchen zur wäßrigen Chemie des Hahniums wurde zunächst die Adsorption auf Glasoberflächen betrachtet [Gre 88]. Es ist schon länger bekannt, daß die leichteren Homologen des Hahniums aus salpetersauren Lösungen eine starke Tendenz zur Adsorption haben [Wei 87], während die Elemente der vierten Nebengruppe dieses Verhalten nicht in diesem Ausmaß zeigen. Hahnium haftet auch nach Waschen mit 1.5-molarer Salpetersäure an Glasoberflächen, zeigt also in diesem Fall eine typische Eigenschaft der Elemente der fünften Nebengruppe [Gre 88].

Voraussagen über das chemische Verhalten der schwersten Elemente basierten zu diesem Zeitpunkt zumeist auf der einfachen Extrapolation der Eigenschaften innerhalb einer Gruppe des Periodensystems. Im Falle des Hahniums ging man demzufolge von einer Fortsetzung der Trends in der Reihenfolge Niob–Tantal–Hahnium aus, das heißt, man erwartete ein tantalähnliches Verhalten.

Hierauf waren auch die Versuche zur Extraktion von Hahnium in Methylisobutylketon (MIBK) aus flußsäurehaltiger salpetersaurer Lösung zugeschnitten [Gre 88]. Die Bedingungen waren so gewählt, daß Tantal extrahiert wird, Niob jedoch nicht. Obwohl anzunehmen war, daß Hahnium sich wie Tantal verhalten würde, wurde es *nicht* extrahiert. Eine Möglichkeit zur Erklärung dieses unerwarteten Verhaltens wäre die Bildung mehrfach negativ geladener Fluorokomplexe, wie $[\text{HaF}_7]^{2-}$, die im Gegensatz zum Hexafluorokomplex des Tantals nicht in MIBK extrahiert werden können, weil die Dielektrizitätskonstante dieses Extraktionsmittels zu gering ist.

Eine Möglichkeit, auch hochgeladene Komplexionen zu extrahieren, ist der Anionenaustausch in Ammoniumsalze mit hohem Molekulargewicht. Dazu wurde Triisooctylamin (TiOA) auf einem inerten Träger benutzt, die chromatographische Trennung wurde automatisiert [Kra 89, Scä 89]. Hierbei wurde nicht nur das homologe Element Tantal untersucht, sondern auch dessen leichtes Homolog Niob sowie das pseudohomologe Protactinium, das in seinem chemischen Verhalten stark den Elementen der fünften Nebengruppe ähnelt. Die chromatographischen Trennungen wurden im Minutentakt wiederholt, dabei wurde das Hahnium direkt mit seinen unter ähnlichen Bedingungen produzierten Homologen verglichen [Kra 89]. Es zeigte sich, daß Hahnium sowohl aus 10 M HCl als auch aus 12 M HCl / 0.02 M HF extrahiert wird, wie Niob, Tantal und Protactinium. Dies kann man als weiteren Nachweis seiner Zugehörigkeit zur fünften Nebengruppe werten. In einer zweiten

Versuchsserie wurden zunächst Niob und Protactinium gemeinsam in 4 M HCl / 0.02 M HF eluiert, anschließend wurde das Tantal mit 6 M HNO₃ / 0.015 M HF gestriipt. Die Hahniumaktivität befand sich hierbei in der Nb/Pa-Fraktion. Hieraus kann man schließen, daß die Komplexe des Hahniums sich deutlich von denen des Tantals unterscheiden und mehr denen von Niob und Protactinium ähneln, was eine Umkehrung des Trends vom Niob über das Tantal zum Hahnium andeuten würde. Schließlich wurde nach der gemeinsamen Extraktion aus 10 M HCl zunächst eine Protactiniumfraktion in 10 M HCl / 0.025 M HF eluiert und anschließend das Niob mit 6 M HNO₃ / 0.015 M HF von der Säule gewaschen. Das Hahnium verteilte sich hierbei gleichmäßig auf beide Fraktionen [Kra 89].

Dieses deutlich vom Tantal abweichende Verhalten und die ausgeprägte Ähnlichkeit zu Niob und Protactinium könnte dadurch bewirkt sein, daß das Hahnium unter den Bedingungen der Trennungen Oxochloro- und Hydroxochlorokomplexe bildet, analog zu [NbOCl₄]⁻ und [PaOCl₄]⁻ oder [Pa(OH)₂Cl₄]⁻ und im Gegensatz zu den reinen Chlorokomplexen des Tantals, [TaCl₆]⁻ [Kra 89].

Die große Ähnlichkeit im chemischen Verhalten des Hahniums zu dem von Niob und Protactinium war der Anlaß zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten. Hierbei wurde der sekundäre Alkohol Diisobutylcarbinol, (2,6-Dimethyl-4-heptanol, DIBC) als organische Phase eingesetzt. Schon seit langer Zeit ist bekannt, daß DIBC ein sehr selektives Extraktionsmittel für Protactinium ist [Sch 66, Den 66, Tra 69], darüber hinaus lassen sich auch Trennungen zwischen Niob und Protactinium realisieren. [Den 66, Tra 69, Fud 55]. Die Zielsetzung der im Rahmen dieser Arbeit zunächst durchgeführten Vorversuche bestand nun darin, geeignete Bedingungen zu finden, um Niob und Protactinium gemeinsam in die organische Phase zu überführen und die beiden Elemente anschließend getrennt zurückzuextrahieren. Auf dieser Basis sollte dann das Komplexierungsverhalten des Hahniums näher untersucht werden, um weiter zwischen niob- und protactiniumähnlichem Verhalten differenzieren zu können.

Neben den chemischen Eigenschaften der Elemente am Ende des Periodensystems ist auch die Untersuchung ihrer Zerfallseigenschaften von großem Interesse. Wegen ihrer kurzen Halbwertszeiten und der kleinen Bildungsquerschnitte ist es notwendig, die zu untersuchenden Nuklide an Beschleunigern herzustellen und möglichst schnell nach der Bildung zur Messung zu bringen. Um eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Zerfallsereignisse zu ermöglichen, ist eine schnelle und selektive Abtrennung aus dem Gemisch der verschiedenen Reaktionsprodukte notwendig.

Zu Beginn dieser Arbeit war das Isotop ²⁶²Ha das neutronenreichste der bekannten Nuklide dieses Elements. Da es gleichzeitig das langlebigste der bisher bekannten Hahniumisotope ist, wurde es bei den bisherigen Versuchen zur wäßrigen Chemie eingesetzt [Gre 88, Kra 89]. Die Zerfallseigenschaften dieses Nuklids, das von A. Ghiorso und Mitarbeitern als Produkt der Reaktion ²⁴⁹Bk(¹⁸O, 5n) erstmals beschrieben wurde [Ghi 71], wurden seither von verschiedenen Gruppen untersucht [Bem 77, Bem 77a, Gre 86, Gre 88]. Es zerfällt mit einer Halbwertszeit von 34.1 ± 4.6 s, der Spontanspaltzweig wurde mit 78 ± 6% bestimmt [Ell 81]. Da mit Ausnahme von [Gre 88] alle Messungen an ungetrennten Proben durchgeführt wurden, erfolgte die Identifizierung vorzugsweise durch α-α-Korrelationen mit der Tochter ²⁵⁸Lr, die mit einer Halbwertszeit von 3.92^{+0.35}_{-0.31} s zerfällt [Gre 91]. Dabei

	^{262}Ha	^{258}Lr
Zerfallsart	α , SF, EC?	100% α
Halbwertszeit	34.1 ± 4.6 s	$3.92^{+0.35}_{-0.31}$ s [Gre 91]
α -Energien [MeV]	8.450 (75%), 8.530 (16%) 8.670 (9%)	8.565 (20%), 8.595 (46%) 8.621 (25%), 8.654 (9%)
Spaltzweig	$78 \pm 6\%$ [Ghi71], $75 \pm 10\%$ [Gre86] $49 \pm 13\%$ [Gre88], $51 \pm 11\%$ [Kra89]	— —

Tabelle 9: Übersicht über die Zerfalleigenschaften von ^{262}Ha und ^{258}Lr nach [Ell81]. Daten aus anderen Quellen sind gekennzeichnet.

gibt es deutliche Unterschiede bei den von verschiedenen Autoren bestimmten Intensitäten der α -Ereignisse verschiedener Energien [Ghi 71, Ell 81] und noch mehr bei den Spaltzweigen [Ghi 71, Ell 81, Gre 88, Kra 89]. Letztere können durch die gleichzeitige Bildung eines weiteren Spontanspalterers mit einer ähnlichen Halbwertszeit erklärt werden. Eine andere Erklärungsmöglichkeit sind Probleme bei der Bestimmung des Untergrundes, den die in Transferreaktionen gebildeten Spontanspalter verursachen. Eine kurze Übersicht über die zu Beginn der Experimente bekannten Zerfalleigenschaften von ^{262}Ha und ^{258}Lr gibt Tabelle 9.

Die Problematik bei der Untersuchung ungetrennter Proben zeigte sich besonders deutlich bei der Suche nach dem bisher unbekannten Isotop ^{263}Ha . Es gab bereits eine ganze Reihe von Syntheseversuchen, die jedoch alle nicht zum Erfolg führten [Dru 80, Dou 85, Hul 88, Gre 87]. Bei der Suche nach einem neuen Isotop ist man ganz auf theoretische Vorhersagen angewiesen, da man die Bildungs- und Zerfalleigenschaften noch nicht kennt. Bei der Auswahl einer geeigneten Bildungsreaktion kann man zum Abschätzen des Querschnitts auf Verdampfungsrechnungen und Reaktionssystematiken zurückgreifen. Die in Frage kommenden Halbwertszeitbereiche können schließlich mit Hilfe von Massentabellen und Spaltsystematiken eingegrenzt werden. Mit diesen Informationen wurden die Syntheseveruche geplant und durchgeführt. Um die zugrundeliegenden Überlegungen zum Nachweis des gebildeten ^{263}Ha zu verdeutlichen, ist in Abbildung 22 ein Ausschnitt aus der Nuklidkarte dargestellt, der die damals bekannten Eigenschaften der potentiellen Tochter- und Enkelnuklide zeigt.

Druin und Mitarbeiter wählten die Reaktion $^{249}_{97}\text{Bk}(^{18}_8\text{O}, 4n)^{263}_{105}\text{Ha}$. Sie suchten nach Spaltereignissen mit $\sigma_{\text{theo}} \approx 3\text{nb}$, fanden aber keine Produkte, deren Bildungsquerschnitt hiermit in Einklang gestanden hätte [Dru 80].

Den aus heutiger Sicht erfolgreichsten Versuch unternahmen Dougan und Mitarbeiter, die ein Einsteiniumtarget mit Sauerstoff bestrahlten. In der Reaktion $^{254}_{99}\text{Es}(^{16}_8\text{O}, \alpha 3n)$ sollte $^{263}_{105}\text{Ha}$ mit einem Querschnitt von 15–20 nb entstehen. Mit Hilfe eines Radsystems suchte man nach korrelierten α - α -Zerfällen des neuen Isotops mit seiner Tochter $^{259}_{103}\text{Lr}$. Dabei wurde ein α -Ereignis beobachtet, das 41.6 s nach Bestrahlungsende auftrat und eine Energie von 8.33 MeV hatte. Es war mit einem zweiten Ereignis 8.8 s später korreliert.

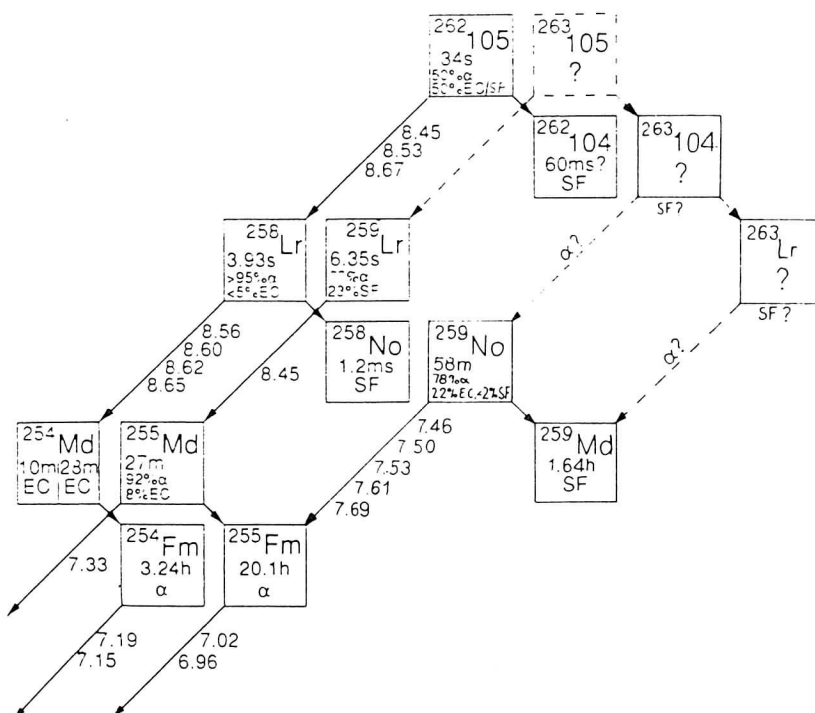


Abbildung 22: Ausschnitt aus der Nuklidkarte. Dargestellt sind die im Zusammenhang mit der Suche nach ^{263}Ha relevanten Nuklide.

Dessen Lebensdauer und die α -Energie von 8.47 MeV stehen im Einklang mit den Zerfallseigenschaften von $^{259}_{103}\text{Lr}$. Da der aus diesem einen Ereignis resultierende Querschnitt von ≤ 5 nb zu gering erschien, gingen die Autoren davon aus, daß der beobachtete Zerfall wohl doch nicht auf $^{263}_{105}\text{Ha}$ zurückzuführen sei [Dou 85].

Hulet und Mitarbeiter gingen ebenfalls von einem Einsteiniumtarget aus, benutzten aber ein anderes Projektil. ^{263}Ha sollte sich in der Reaktion $^{254}_{99}\text{Es}(^{13}_6\text{C}, 4n)$ mit einem Querschnitt von 6–10 nb bilden. Zunächst suchte man ebenfalls nach korrelierten Paaren, konnte jedoch keine beobachten, was einem Grenzquerschnitt von ≤ 2.7 nb entsprach. Also schloß man die Emission von α -Partikeln als vorherrschende Zerfallsart aus und suchte nach der Enkeltochter $^{263}_{103}\text{Lr}$, die durch Elektroneneinfang (EC) gebildet wird und mit 5 h Halbwertszeit zerfallen sollte. Aus dem negativen Ergebnis dieser Suche schloß man, daß $^{263}_{105}\text{Ha}$ nicht durch Elektroneneinfang zerfällt [Hul 88]. Zu diesem Ergebnis kamen auch Gregorich und Mitarbeiter, die wieder die Reaktion $^{249}_{97}\text{Bk}(^{18}_8\text{O}, 4n)$ $^{263}_{105}\text{Ha}$ untersuchten. Nach einer langen Bestrahlung wurde eine Lawrenciumfraktion chemisch isoliert und auf α - und Spontanspaltaktivität untersucht. Man fand keine Ereignisse und schloß daraus, daß ^{263}Ha durch Spontanspaltung mit einer Halbwertszeit von wenigen Sekunden zerfällt [Gre 87].

Im Rahmen der Experimente, die zur weiteren chemischen Charakterisierung des Hahniums durchgeführt wurden, kam als neues Verfahren die Abtrennung an Kationenaustauschersäulen mit α -Hydroxiisobuttersäure zum Einsatz [Scä 92, Zim 92]. Es zeigte sich, daß hiermit ein leistungsfähiges Verfahren zur schnellen Isolierung von Hahnium zur Verfügung steht. So war es möglich, das neue Isotop ^{263}Ha in chemisch abgetrennten Proben nachzu-

weisen [Kra 92, Zim 92]. Es zerfällt durch α -Emission (43%) und Spontanspaltung (57%) mit einer Halbwertszeit von $26.9^{+10.1}_{-8.4}$ s. Gleichzeitig stellte sich heraus, daß es auch bei der Produktionsenergie für ^{262}Ha , 99 MeV, mit einem Querschnitt von 1.6 ± 1.0 nb gebildet wird. Das bedeutet, daß alle Versuche zur Chemie des Hahniums, bei denen die Einschußenergie 99 MeV beträgt, mit einem Gemisch aus beiden Isotopen durchgeführt wurden, ohne daß dies wegen der ähnlichen Zerfallseigenschaften bemerkt werden konnte. Auch die DIBC-Versuche und die Elutionen in die PIPS-Meßzelle, die Bestandteil der vorliegenden Arbeit sind, wurden demnach mit einem Gemisch aus beiden Isotopen durchgeführt. Auf Entdeckung und Zerfallseigenschaften des ^{263}Ha wird in Abschnitt 5.5.5 ausführlicher eingegangen.

Parallel zur Vorbereitung der α -HIB-Chemie wurde ein Meßsystem zur on-line- α -Spektroskopie aus dünnen Flüssigkeitsfilmen entwickelt, das auf dem Einsatz großflächiger PIPS-Detektoren beruht. Die Kombination aus α -HIB-Chemie und PIPS-Detektor ermöglicht es, bereits wenige Sekunden nach Bestrahlungsende mit der Messung zu beginnen, so daß man kurzlebige α -Strahler und Spontanspalter mit nur wenigen Sekunden Halbwertszeit erfassen kann. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abschnitt 5.5 zusammengefaßt.

5.2 Extraktionsverhalten von Niob, Tantal und Protactinium in DIBC - Halogenwasserstoffsäuresystemen

Diisobutylcarbinol, DIBC, ist ein sehr selektives Extraktionsmittel für Chlorokomplexe des Protactiniums [Sch 66, Den 66, Tra 69], das auch zur Durchführung von Trennungen zwischen Niob und Protactinium geeignet ist [Den 66, Tra 69]. Da sich bei Extraktionen mit Triisooctylamin, TiOA, gezeigt hatte, daß das Hahnium in seinem chemischen Verhalten eine Mittelstellung zwischen Niob und Protactinium einnimmt, während kaum Ähnlichkeit zum Tantal besteht [Kra 89], erschien es interessant, sein Verhalten mit DIBC als Extraktionsmittel zu untersuchen, um näher zwischen niob- und protactiniumähnlichen chemischen Eigenschaften unterscheiden zu können und Komplexbildungs- und Extraktionsverhalten des Hahniums besser kennenzulernen.

Die Bedingungen müssen hierbei so gewählt werden, daß *keine* Actiniden und/oder IVb-Elemente mitextrahiert werden. Außerdem muß gewährleistet sein, daß sich keine mehrfach negativ geladenen Species bilden, da diese auf Grund der kleinen Dielektrizitätskonstante von DIBC nicht extrahiert werden können.

Die Entwicklung der chemischen Prozedur verläuft in drei Schritten: Zunächst wurde in Batch-Versuchen das Verhalten von Niob, Tantal und Protactinium in verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren und -säuregemischen untersucht, um Bedingungen zu finden, bei denen eine Trennung möglich ist. In manuell durchgeführten Trennungen wurde versucht, diese Bedingungen auf die HPLC zu übertragen und die Trennung zu optimieren. Im letzten Schritt wurde das Verfahren auf der automatischen Chromatographieapparatur ARCA II [Scä 89] implementiert und schließlich in Versuchen am Mainzer TRIGA-Reaktor getestet und weiter optimiert.

Molmasse	144.26 g/mol
Dichte	0.809 kg/l
Siedepunkt	176 - 177°C
Brechungsindex	n_D^{20} : 1.4242

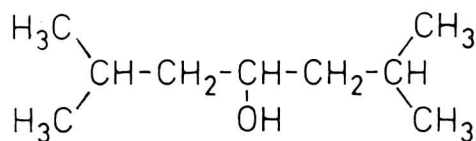


Tabelle 10: Einige physikalische Eigenschaften von DIBC [CRC]

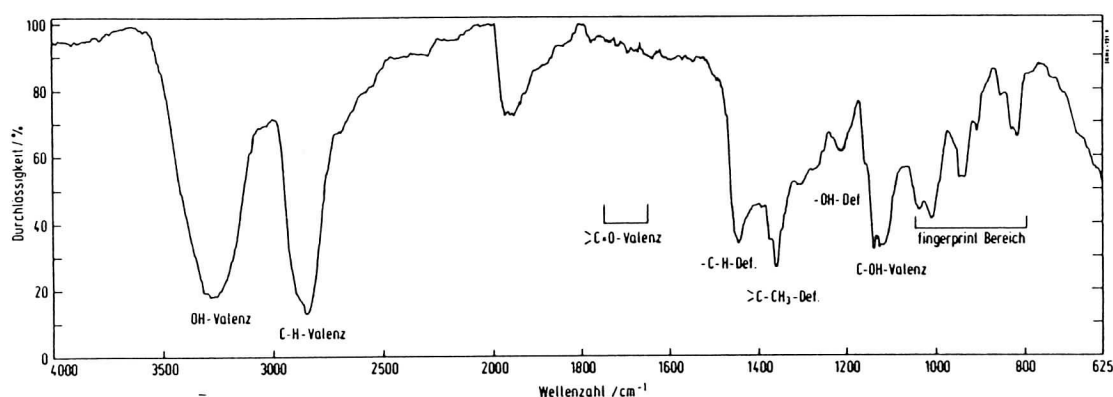


Abbildung 23: IR-Spektrum von DIBC, aufgenommen als Film zwischen KBr-Platten

5.2.1 Chemikalien und Tracer

Bei dem für alle Versuche benutzten Extraktionsmittel 2.6-Dimethyl-4-heptanol oder Diisobutylcarbinol (DIBC; 99%, Alfa Products, Danvers, MA) handelt es sich um einen sekundären Alkohol. Einige physikalische Daten sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Von den dort aufgeführten Kenndaten ist besonders der Brechungsindex von Interesse, weil man ihn als leicht zu ermittelndes Reinheitskriterium nutzen kann. Mit einem Abbe-Refraktometer wurde bei 22°C ein Brechungsindex von 1.4233 bestimmt. Das ist kompatibel mit dem Literaturwert, wenn man berücksichtigt, daß der Brechungsindex temperaturabhängig ist und bei 1 K Temperaturerhöhung in der vierten Nachkommastelle um 4–5 Einheiten abnimmt [Org81].

Vor Beginn der Versuche wurde das DIBC außerdem IR- und NMR-spektroskopisch untersucht, um die Anwesenheit von Diisobutylketon auszuschließen, das die Extraktionsergebnisse verfälschen würde, da es selbst ein gutes Extraktionsmittel für Vb-Metalle ist. Im ^1H -NMR erhält man ein relativ komplexes Spektrum, bedingt durch die vielfältigen Kopplungsmöglichkeiten. Man kann alle Signale zuordnen, das Ganze ist jedoch nicht besonders aussagekräftig, da diese Methode recht unempfindlich gegenüber Verunreinigungen ist. Im Infrarotspektrum dagegen sollte man bei Anwesenheit eines Ketons die $\text{-C=O-Valenzschwingung}$ als intensive Bande bei $1710\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ beobachten können. Dies war nicht der Fall, was in Abb. 23 zu sehen ist, so daß das DIBC ohne weitere Reinigung eingesetzt werden konnte.

Da in der Literatur [Bei 73, CRC] keine Angaben über die Dielektrizitätskonstante ϵ

	Konzentration [Gew.-%]	Dichte ρ [kg/l]	Molmasse [g/mol]	c(HX) [mol/l]	untersuchter Konzentrationsbereich
HF	48	1.16	20.01	27.83	$1 \cdot 10^{-7} - 10$ mol/l
HCl	36	1.19	36.46	11.75	0.001 – 11.75 mol/l
HBr	47	1.49	80.92	8.65	0.001 – 8.65 mol/l
HI	57	1.70	127.91	7.58	0.5 – 7.58 mol/l

Tabelle 11: Bei den Schüttelversuchen eingesetzte Halogenwasserstoffsäuren und betrachtete Konzentrationsbereiche

von DIBC zu finden waren, wurde ihr Wert experimentell bestimmt, um mit anderen Extraktionsmitteln vergleichen zu können.

Die Messung wurde am MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt. Dabei kam ein Impedanzanalysator (HP428A, Hewlett Packard) zum Einsatz, der zur Messung der dielektrischen Eigenschaften im Frequenzbereich zwischen 100 Hz und 3 MHz dient. Das Gerät bestimmt die komplexe dielektrische Funktion aus der frequenzabhängigen Impedanz eines mit der Probe gefüllten Plattenkondensators. Dabei wurde ein Wert von 3.4 für die statische Dielektrizitätskonstante ermittelt. Nähere Informationen zur zugrundeliegenden Theorie und zur Messung selbst finden sich in Anhang A.

Für die wäßrigen Phasen wurde von handelsüblichen konzentrierten Säuren in p.a.-Qualität (MERCK, Darmstadt) ausgegangen. Die Verdünnung auf die gewünschte Konzentration erfolgte mit Millipore-Wasser, die Lösungen wurden in Polyethylenflaschen aufbewahrt.

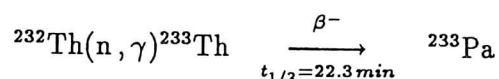
Bei den HCl/HF-Gemischen wurde jeweils eine Konzentration festgehalten und die andere variiert, während bei den HCl/HBr-Gemischen beide Konzentrationen gleichzeitig verändert wurden:

$$\begin{array}{llll}
 c(\text{HCl}) & = & 6 \text{ mol/l}, & c(\text{HF}) & = & 0.0001 - 10 \text{ mol/l} \\
 c(\text{HCl}) & = & 9 \text{ mol/l}, & c(\text{HF}) & = & 0.0001 - 5 \text{ mol/l} \\
 c(\text{HF}) & = & 1 \text{ mol/l}, & c(\text{HCl}) & = & 1 - 10 \text{ mol/l} \\
 c(\text{HF}) & = & 3 \text{ mol/l}, & c(\text{HCl}) & = & 1 - 10 \text{ mol/l}
 \end{array}$$

Die Konzentrationen der HCl/HBr- und HCl/HI-Gemische sind im entsprechenden Abschnitt tabelliert.

Die in den Schüttelversuchen benutzten Tracer waren ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{160}Tb , ^{182}Ta und ^{233}Pa . Bei den Säulenversuchen wurden auch ^{88}Y und ^{152}Eu eingesetzt.

Trägerfreies ^{233}Pa entsteht als β -Zerfallsprodukt aus ^{233}Th , das bei der Neutronenaktivierung von ^{232}Th gebildet wird:



Hierzu wird natürliches Thoriumnitrat-Pentahydrat ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$) im Reaktor bestrahlt und am nächsten Tag in 2 ml 8 M HCl aufgenommen. Diese Lösung wird auf eine

Anionenaustauschersäule (DOWEX AG 1 \times 8, <400 mesh) gegeben. Mit 8 ml 8 M HCl wird das Thorium von der Säule gewaschen, anschließend wird das Protactinium mit 10 ml 8 M HCl / 0.1 M HF eluiert. Zum Schluß wird die Protactiniumfraktion auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft.

Die Herstellung von ^{95}Zr durch Neutronenaktivierung erschien wegen des kleinen Neutroneneinfangquerschnitts und der geringen natürlichen Häufigkeit von ^{94}Zr wenig erfolgversprechend. Statt dessen wurde ^{95}Zr aus Spaltprodukten isoliert. Hierzu wurden 500 μg ^{235}U in einer Kochsalzmatrix [Zim 92] 12 h im Zentralen Bestrahlungsrohr des Mainzer TRIGA-Reaktors bei einem Neutronenfluß von $4.2 \times 10^{12} \text{ n}_{\text{th}} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt. Nach einer Abklingzeit von mindestens zehn Tagen wird das Salz in konzentrierter Salpetersäure aufgenommen und in einem Teflontiegel bis zur Chloridfreiheit abgeraucht. Der Rückstand wird in 8 M HNO_3 aufgenommen und auf eine Tributylphosphat-Voltalef®-Säule aufgegeben. Die Säule wird bis zur Entfernung aller unerwünschten Spaltprodukte mit 8 M HNO_3 gewaschen. Zum Schluß kann die Zirkonaktivität mit 0.5 M HCl oder HBr von der Säule gestrippt werden. Niob wird bei diesem Verfahren nicht auf der Säule festgehalten, sondern es läuft mit den anderen Spaltprodukten durch. Da es durch β -Zerfall aus ^{95}Zr nachgebildet wird, erhält man einen trägerfreien $^{95}\text{Zr}/\text{Nb}$ -Mischtracer, der direkt eingesetzt werden kann.

^{160}Tb und ^{182}Ta erhält man durch Neutronenaktivierung von natürlichem Terbium und Tantal. Beim Terbium bestrahlt man eine Lösung des Nitrats in 0.025 M α -Hydroxiisobuttersäure. Diese Lösung hat eine sehr gute Langzeitstabilität, muß aber vor der Verwendung mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht werden, um den Komplexbildner zu zerstören. Im Falle des Tantals wird eine Folie aktiviert. Das bestrahlte Metall wird in konzentrierter Flußsäure aufgelöst und in dieser Form aufbewahrt. Vor Gebrauch wird ein aliquoter Teil der Lösung entnommen und eingedampft. Die verbleibende HF wird durch Zugabe von gesättigter Borsäurelösung zerstört, danach wird nochmals eingedampft und ein- bis zweimal mit der zu benutzenden Säure abgeraucht. Alle Bestrahlungen wurden am TRIGA-Reaktor des Instituts für Kernchemie der Universität Mainz durchgeführt.

In den Säulenversuchen wurden ^{88}Y und ^{152}Eu als Modelle für die dreiwertigen Actiniden eingesetzt. Hierbei kamen kommerziell erhältliche, trägerfreie Lösungen in 0.1 M HCl (Amersham Buchler, Braunschweig) zum Einsatz. Zehn Mikroliter der Yttriumlösung waren mit 0.025 M α -HIB auf drei Milliliter verdünnt worden, was bei den Trennungen teilweise zu Schwierigkeiten führte, weil der Komplexbildner nicht restlos zerstört werden konnte. Aus diesem Grund wurde bei den Versuchen an ARCA II die Europiumlösung benutzt.

5.2.2 Schüttelversuche

Zur Herstellung der organischen Phase wurde der sekundäre Alkohol auf gesiebtes Voltalef® 300 LD-CHR (Polytrifluormonochlorethylen, Lehmann und Voss, Hamburg) als inertem Träger aufgezogen.

Dazu wird das Voltalef®-Pulver in ein Gemisch aus DIBC und Cyclohexan eingerührt, bis eine homogene Mischung entsteht. Das Lösungsmittel wird anschließend durch Rühren

im Stickstoffstrom entfernt. Um Verdampfungsverluste und Oxidation zum Keton zu vermeiden, wird hierbei nicht erwärmt. Man erhält ein weißes Pulver, das deutlich nach dem Alkohol riecht und in fest verschlossenen Gefäßen beliebig lange aufbewahrt werden kann.

5.2.2.1 Vorversuche Da bei den in der Literatur beschriebenen Versuchen zum Extraktionsverhalten von Niob und Protactinium in DIBC meist Flüssig-Flüssig-Extraktion zum Einsatz kam [Sch 64, Cas 59, Moo 55] wurden zunächst einige Vorversuche durchgeführt, um die Parameter für die folgenden systematischen Versuche zu definieren. Hierbei ging es vor allem darum, den Einfluß von Phasenkontaktzeit, Korngröße des Trägermaterials, Verhältnis zwischen Trägermaterial und Alkohol sowie die Notwendigkeit einer Vorkonditionierung der organischen Phase zu untersuchen.

Als wäßrige Phase wurde in allen Vorversuchen 9 M HCl / 0.1 M (COOH)₂ [Tra 69] benutzt. In jedem Einzelversuch wurden 0.5 g DIBC-Voltalef® mit zwei Milliliter wäßriger Phase, die auch die radioaktiven Tracer enthielt, in verschließbaren Reagensgläsern aus Polyethylen vermischt und mit Hilfe einer Schüttelmaschine gemischt. Die anschließende Phasentrennung erfolgte durch Zentrifugieren. Hiernach wurde ein Aliquot der wäßrigen Phase entnommen und γ -spektroskopisch vermessen, um die Verteilung der Tracer auf wäßrige und organische Phase zu ermitteln. Aliquote Teile der Tracerstammlösungen wurden vor jedem Versuch zur Trockene eingedampft und mit der entsprechenden Mineralsäure aufgenommen, um Störungen zu vermeiden. Die Normierung erfolgte jeweils gegen einen 100%-Standard. Jeder Einzelversuch wurde drei- bis fünfmal wiederholt, die angegebenen Fehler sind die Standardabweichung des Mittelwerts.

Vorkonditionierung: Nach [Cas 59] muß oberhalb einer Salzsäurekonzentration von 4.5 mol/l das DIBC vor der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit der zu verwendenden Säure vorgeschüttelt werden. Deshalb wurde zunächst untersucht, ob diese Vorkonditionierung auch bei der hier eingesetzten Technik erforderlich ist. Die organische Phase bestand in diesem Versuch aus DIBC-Voltalef® im Verhältnis 1:3, dabei wurde die Siebfraction mit 125-250 μ m Korngröße benutzt. Sie wurde ein bis drei Mal mit 2 ml der wäßrigen Phase fünf Minuten lang vorgeschüttelt. Anschließend wurde die wäßrige Phase mit den Tracern eingesetzt, zehn Minuten extrahiert und fünf Minuten zentrifugiert. Zum Vergleich diente eine Charge unbehandeltes DIBC-Voltalef®. Das Ergebnis des Versuchs ist in Abb. 24a dargestellt. Der Vergleich der Daten zeigt deutlich, daß eine Vorkonditionierung nicht erforderlich ist. Bildet man den Mittelwert aus allen zwölf Einzelversuchen, so ergibt sich für Protactinium 97.6 ± 3.3 % Extraktion, für Niob 56.3 ± 3.1 % und für Zirkon 17.4 ± 8.9 %.

Korngrößen: Im Folgenden wurde der Einfluß der Korngröße des Trägermaterials auf das Extraktionsergebnis untersucht. Da die Korngröße quasi die aktive Oberfläche repräsentiert, ist dieser Parameter unter Umständen entscheidend. Von den zur Verfügung stehenden Siebfractionen mit Korngrößen < 32 μ m, 32-63 μ m, 64-125 μ m und 125-250 μ m wurde jeweils eine Charge mit einem Verhältnis DIBC-Voltalef® 1:3 angesetzt. Das Material wurde nicht vorkonditioniert. In Abb. 24b zeigt sich, daß die Abweichungen des Extraktionsergebnisses vom Mittelwert noch geringer sind als bei den Versuchen zur

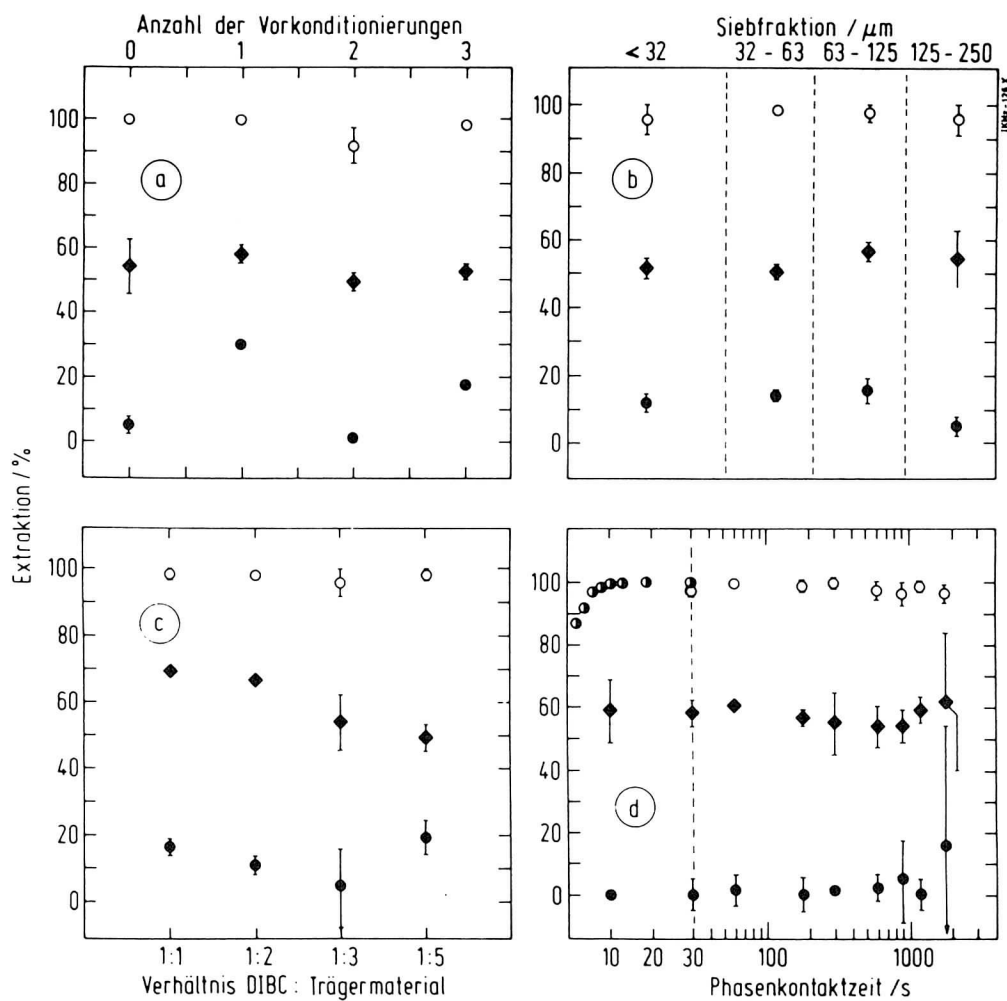


Abbildung 24: Ergebnisse der Vorversuche zum Extraktionsverhalten von Nb (◆), Zr (●) und Pa (○) in Abhängigkeit von a) Vorkonditionierung; b) Korngröße des Trägermaterials; c) Verhältnis DIBC-Voltalef und d) Schüttelzeit. Die im linken Teil von d) gezeigten Daten sind nach [Den 66] reproduziert. Wässrige Phase: 9 M HCl/0.1 M Oxalsäure, (COOH)₂.

Vorkonditionierung, die prozentuale Extraktion der einzelnen Elemente liegt in der gleichen Größenordnung wie dort. Allerdings sollten bei den eingesetzten Mengen auch noch keine Kapazitätsprobleme auftreten, so daß dieser Parameter bei den Säulentrennungen eine wesentlich größere Rolle spielt als in den Schüttelversuchen.

Verhältnis Extraktionsmittel: Trägermaterial: Es wurde jeweils eine Charge DIBC-Voltalef® im Verhältnis 1:1, 1:2, 1:3 und 1:5 angesetzt. Die Korngröße des Trägermaterials betrug 125–250 µm. In Abb. 24c sieht man, daß die Extraktion von Protactinium und Zirkon kaum von der Menge des angebotenen Extraktionsmittels beeinflusst wird. Beim Niob zeigt sich dagegen mit abnehmendem DIBC-Gehalt eine kontinuierliche Verringerung des extrahierten Anteils. Da bei 1:1 oder 1:2-Material die Gefahr des Abwaschens der organischen Phase vom Träger besteht, wird für die weiteren Schüttelversuche DIBC-Voltalef im Verhältnis 1:3 eingesetzt.

Kinetik: In diesem Versuch sollte die Zeitabhängigkeit der Extraktion untersucht werden, um die Schüttelzeit zu optimieren. Bei der Wahl der Schüttelzeit sind zwei gegenläufige Effekte zu beachten: Bei zu kurzer Phasenkontaktzeit ist das System unter Umständen noch nicht im Gleichgewicht, während bei zu langem Schütteln das DIBC vom Trägermaterial gewaschen werden kann. Für kurze Kontaktzeiten konnte auf die Ergebnisse von Denig und Mitarbeitern [Den 66] zurückgegriffen werden, die die Extraktion von fünfwertigem Antimon und Protactinium aus 9 M HCl untersucht haben. Die wäßrige Phase wurde dabei durch einen Filterboden gesaugt, in dem das DIBC auf Polytrifluoromono-chlorethylen aufgezogen war. Da bei den Schüttelversuchen die Phasentrennung durch Zentrifugieren ebenfalls als Kontaktzeit gerechnet werden muß, konnten mit diesem Verfahren nur Zeiten über fünf Minuten realisiert werden. Bei den kürzeren Zeiten wurden die Phasen durch Absaugen getrennt. Im linken Teil von Abb. 24d sind die Ergebnisse aus [Den 66] dargestellt. Protactinium wird demnach in zehn Sekunden praktisch quantitativ extrahiert. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß die eigentliche Phasenkontaktzeit nach [Den 66] nur $1/5 - 1/10$ der Saugzeit beträgt. Im rechten Teil der Abbildung sind die Ergebnisse der Schüttelversuche mit trägerfreiem Zirkon, Niob und Protactinium zusammengefaßt. Die Phasen waren hierbei zwischen dreißig Sekunden und dreißig Minuten in Kontakt. Bis zu einer Zeit von fünfzehn Minuten ist keine Veränderung des Extraktionsverhaltens von Niob und Protactinium zu erkennen. Nach einer halben Stunde ist beim Niob eine deutliche Vergrößerung des Fehlers zu beobachten, was auf das Einsetzen von Hydrolyse- und Abwaschvorgängen hindeutet. Dafür spricht auch, daß die Extraktion des Zirkons bei kurzen Phasenkontaktzeiten deutlich geringer ist als in den anderen Vorversuchen.

Zusammenfassung: Keiner der untersuchten Parameter hat einen meßbaren Einfluß auf das Extraktionsverhalten des Protactiniums, das unter allen betrachteten Bedingungen quantitativ in die organische Phase überging.

Beim Zirkon macht sich eine zu lange Phasenkontaktzeit durch zunehmenden Übergang in die organische Phase bemerkbar. Hierbei handelt es sich vermutlich um beginnende

Hydrolyse, möglicherweise in Verbindung mit Adsorption an der großen Oberfläche des Trägermaterials.

Im Falle des Niobs ist die Menge des angebotenen Extraktionsmittels von Bedeutung. Je mehr DIBC die „stationäre“ Phase enthält, desto größer ist der extrahierte Anteil. Optimal wäre also ein Material, das möglichst viel DIBC enthält, sowie eine möglichst kurze Schüttelzeit. Für die weiteren Versuche wurden die folgenden Parameter benutzt:

- Verhältnis DIBC-Voltalef® 1:3
- Siebfraktion von 125–250 μm
- keine Vorkonditionierung
- Schüttelzeit 3 Minuten
- Phasentrennung 5 Minuten

5.2.2.2 Extraktion aus reinen Halogenwasserstoffsäuren Nachdem in den Vorversuchen die geeignetsten Randbedingungen gesucht worden waren, ging es bei den folgenden Untersuchungen darum, Bedingungen zu finden, unter denen Niob und Protactinium gemeinsam in das Carbinol übergehen. Gleichzeitig sollten die störenden Elemente der vierten Nebengruppe sowie die Actiniden in der wäßrigen Phase verbleiben. Dieser Ansatz unterscheidet sich prinzipiell von den in der Literatur beschriebenen Verfahren [Cas 59, Sch 64, Tra 69, Fud 55], wo das Protactinium selektiv von *allen* anderen Aktivitäten abgetrennt wird, also auch vom Niob. Um das Extraktionsverhalten der Elemente der vierten und fünften Nebengruppe zu untersuchen, wurden systematische Schüttelversuche mit reinen und gemischten Halogenwasserstoffsäuren durchgeführt.

DIBC/HCl-System Zunächst wurde das Verhalten der Modellelemente im DIBC-HCl-System betrachtet. Um möglichst lückenlose Informationen über das Extraktionsverhalten zu gewinnen, wurde die Säurekonzentration im Bereich zwischen 0.01 und 12 mol/l variiert.

Im Hinblick auf eine geplante Teststrahlzeit bei GSI, wo Tantal entstehen sollte, wurde bei den ersten Versuchen auch Tantaltracer eingesetzt, außerdem Terbium als Modell für die dreiwertigen Actiniden. Die dabei eingesetzten Trägermengen sind im Folgenden kurz zusammengefaßt:

Ta	9.6 μg	3.2×10^{16} Teilchen	$\hat{=} 5.3 \times 10^{-8}$ mol
Tb	4.0 μg	1.5×10^{16} Teilchen	$\hat{=} 2.5 \times 10^{-8}$ mol
DIBC	0.125 g	5.2×10^{20} Teilchen	$\hat{=} 8.6 \times 10^{-4}$ mol

Betrachtet man das Verhältnis DIBC / Metallionen von mehr als 10 000:1, so sollte eine Überladung des Extraktionsmittels ausgeschlossen sein. Trotzdem beobachtet man massive Störungen der Extraktion von Niob und Protactinium, die durch die Anwesenheit der trägerhaltigen Tracer bedingt sein müssen, Abb. 25. In einem zweiten Versuch wurden nur Niob, Protactinium und Zirkon eingesetzt, das Ergebnis zeigt Abb. 26a. Vergleicht man die Tantal-Daten mit den Ergebnissen der Extraktion von trägerfreiem Protactinium und

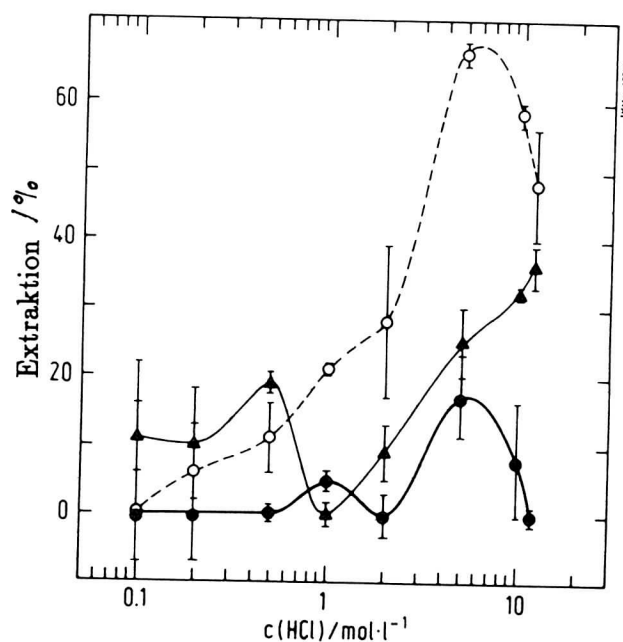


Abbildung 25: Extraktionsverhalten von Nb (●), Ta (○) und Pa (△) im System DIBC/HCl, wobei trägerhaltiger Tantaltracer verwendet wurde.

Niob, so ergibt sich eine gewisse Ähnlichkeit im Verhalten von Niob und Tantal. Wegen der unterschiedlichen Bedingungen in Bezug auf den Trägergehalt der eingesetzten Isotope sollte der Vergleich sich allerdings auf rein qualitative Aspekte beschränken. Sowohl beim Niob als auch beim Tantal durchläuft die Extrahierbarkeit ein Maximum und geht dann wieder zurück. Das deutet auf die Bildung mehrfach negativ geladener Komplexe vom Typ $[\text{TaCl}_7]^{2-}$ oder $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ hin, die vom DIBC auf Grund seiner geringen Dielektrizitätskonstante nicht extrahiert werden können. In Übereinstimmung mit Literaturdaten [Cas 59] erreicht das Tantal die maximale Extraktion bereits bei Salzsäurekonzentrationen um 5 mol/l. Beim Niob setzt die Extraktion später ein, das Maximum liegt bei 8–9 mol/l. Protactinium wird oberhalb von etwa 9 M HCl quantitativ extrahiert. Da für das Hahnium auf Grund der Ergebnisse der früheren Versuche kein tantalähnliches Verhalten zu erwarten war [Kra 89, Zim 92a], wurden in den weiteren Schüttelversuchen nur noch Zirkon, Niob und Protactinium eingesetzt, weil kein trägerfreier Tantaltracer zur Verfügung stand.

DIBC/HF-System Im System DIBC-HF standen zwei gänzlich verschiedene Aspekte im Vordergrund. Zum Einen wurde bereits nach Möglichkeiten einer Trennung von Niob und Protactinium gesucht, weil bei Flußsäurekonzentrationen oberhalb von 0.01 M das zweifach negativ geladene Heptafluoroprotactinat(V) dominiert [Gme 77]. Andererseits sind die Fluorokomplexe von Niob und Protactinium stabiler als die entsprechenden Chlorokomplexe. Dadurch besteht die Möglichkeit, daß unter Umständen bei niedrigeren Konzentrationen Komplexspezies existieren, die in DIBC extrahiert werden. Aus diesem Grund wurde der Konzentrationsbereich von 1×10^{-7} – 10 mol/l systematisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß dieses System völlig ungeeignet ist. Die maximale Extraktion beträgt

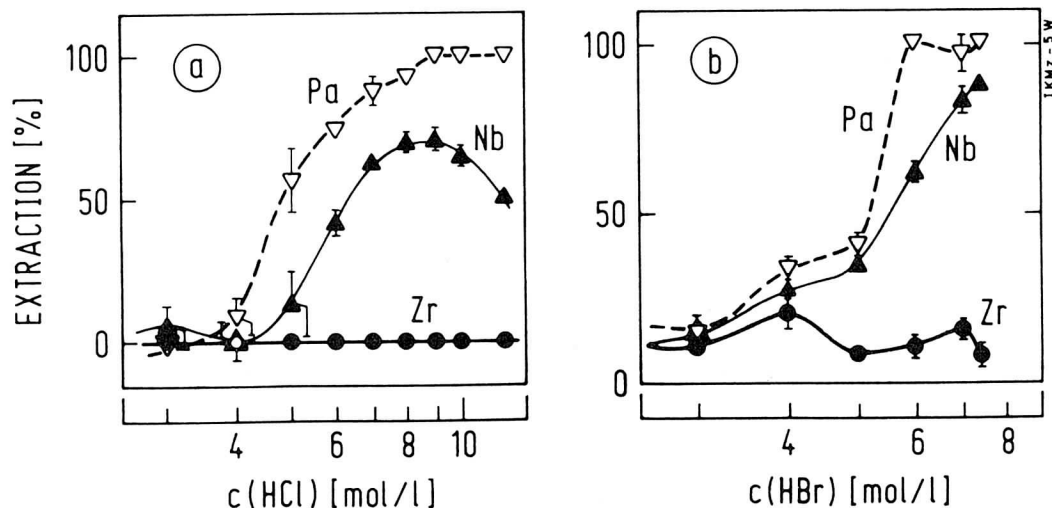


Abbildung 26: Extraktionsverhalten von Zr, Nb und Pa a) im System DIBC-HCl und b) im System DIBC/HBr

15–20%. Gleichzeitig ähneln sich Zirkon, Niob und Tantal in ihrem Verhalten so stark, daß eine Trennung mit HF nicht realisierbar ist. Man könnte allenfalls mit HF eluieren, nachdem aus einer anderen wäßrigen Phase extrahiert wurde, hierfür gibt es jedoch besser geeignete Lösungen.

DIBC/HBr-System Da flußsaure Lösungen sich als ungeeignet erwiesen hatten, wurden die Versuche in der anderen Richtung fortgesetzt. Bromid ist ein deutlich weicherer Ligand als Chlorid oder Fluorid. Das führt dazu, daß die Stabilität der Komplexe mit den relativ harten Zentralionen Niob, Tantal und Protactinium vom Fluorid zum Iodid abnimmt. Gleichzeitig nimmt die Größe der Liganden zu, so daß die Bildung von Komplexen mit hoher Koordinationszahl wie $[\text{NbBr}_7]^{2-}$ oder $[\text{NbOBr}_5]^{2-}$ behindert sein könnte. Betrachtet wurden Konzentrationen zwischen 0.01 und 8.65 mol/l. Wie Abb. 26 zeigt, ist bei niedrigen Konzentrationen das Extraktionsverhalten ähnlich wie in verdünnter HCl. Die quantitative Extraktion des Protactiniums beginnt in HBr bereits bei einer Konzentration von 6 mol/l gegenüber 9 mol/l in HCl. Beim Niob nimmt der extrahierte Anteil bis zur höchsten HBr-Konzentration immer mehr zu und erreicht in konzentrierter HBr 95 %. Die gemeinsame Extraktion von Niob und Protactinium ist in konzentrierter HBr wesentlich besser zu realisieren als bei irgend einer HCl-Konzentration.

DIBC/HI-System Um zu sehen, ob der im HBr-System beobachtete Trend sich beim Übergang auf Iodidliganden fortsetzt, wurde auch eine Versuchsreihe mit Iodwasserstoffsäure durchgeführt. Dabei wurde $c(\text{HI})$ zwischen 0.5 und 7.58 mol/l variiert. Wegen der Autoxidation der Iodwasserstoffsäure lag freies Iod in der Lösung vor. Dieses wird

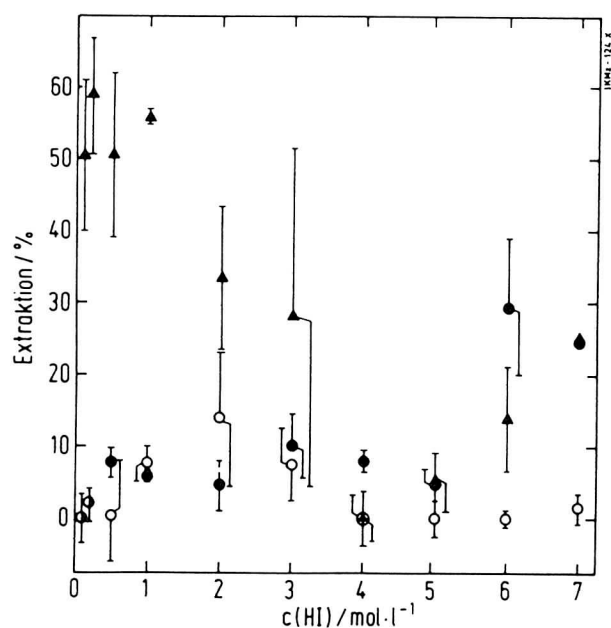


Abbildung 27: Extraktionsverhalten von Zr (o), Nb (●) und Pa (▲) im System DIBC/HI

ebenfalls von DIBC extrahiert [Den 66] und führte vor allem bei den höheren Konzentrationen zur völligen Überladung der organischen Phase. Hinzu kam, daß hochkonzentrierte HI ($c \geq 7$ M) sich durch Zentrifugieren nicht mehr vom DIBC/Voltalef® trennen ließ. Vor allem die bevorzugte Extraktion des Iods beeinflusst die Extraktion von Niob und Protactinium negativ (Abb. 27).

Daneben kommt eine zweite potentielle Störung in Betracht: Die nukleophile Substitution der OH-Gruppe des sekundären Alkohols durch Iodid, die zum Diisobutyljodid führen würde. Es wurde kein Versuch unternommen, diese Vermutung zu belegen, doch gibt es eine Reihe von Gründen, die dafür sprechen:

- Iodid ist in wäßriger Lösung eines der stärksten Nukleophile.
- Hohe Protonenaktivität in der starken Säure HI begünstigt die der Substitution vorangehende Protonierung der OH-Gruppe.
- Bereits in 5 M HI beträgt der Überschuß an HI bzw. I^- mehr als 10:1.
- Die Reaktivität des Alkohols ist möglicherweise durch die große Oberfläche erhöht.

Darüber hinaus ist die Aufarbeitung von Iodwasserstoffsäure zum Entfernen des Iods mit erheblichem Aufwand verbunden, so daß dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

Faßt man die Ergebnisse der Versuche mit reinen Halogenwasserstoffsäuren zusammen, so kommt man zu den folgenden Aussagen:

- Eine gemeinsame Extraktion von Niob und Protactinium erscheint möglich in konzentrierter Bromwasserstoffsäure und unter Umständen in acht- bis neunmolarer HCl.

Im Falle der Salzsäure besteht allerdings bei der Übertragung auf die HPLC die Gefahr des Durchbrechens von Niob durch die Säule, da die maximale Extraktion nur rund 70% beträgt.

- Flußsäure kann weder zur gemeinsamen Extraktion noch zur späteren Trennung von Niob und Protactinium eingesetzt werden.
- Iodwasserstoffsäure ist wegen ihres Gehalts an freiem Iod und der Möglichkeit von Nebenreaktionen ungeeignet.

5.2.2.3 Extraktion mit Gemischen verschiedener Halogenwasserstoffsäuren: Hierbei wurden zwei Ziele verfolgt: Die Extraktionsausbeute des Niobs sollte optimiert werden, um den schnellen und quantitativen Übergang in die organische Phase zu gewährleisten. Hierzu wurden Versuche mit HCl / HBr und HCl / HI durchgeführt. Die Versuche mit HCl / HF dienten dagegen zum Finden geeigneter Trennbedingungen.

Gemische von HCl mit HBr und HI In einem Vorversuch wurde zunächst untersucht, ob im Falle der HI wieder bevorzugte Extraktion des Iods erfolgt. Dazu wurden Säuregemische benutzt, die 6 und 9 mol / l HCl enthielten, die „Verdünnung“ erfolgte mit konzentrierter Iodwasserstoffsäure. In der gleichen Weise angesetzte HCl / HBr-Gemische wurden ebenfalls getestet, um zu sehen, ob sich eine Verbesserung gegenüber den reinen Säuren erzielen läßt. Die Ergebnisse dieses Vorversuchs sind hier tabellarisch zusammengefaßt:

wäßrige Phase	Zr [% Extr.]	Nb [% Extr.]	Pa [% Extr.]
6 M HCl / 4.3 M HBr	77 ± 1	98 ± 1	100 ± 2
9 M HCl / 2.2 M HBr	61 ± 2	96 ± 0.1	100 ± 2
6 M HCl / 3.8 M HI	0 ± 6	10 ± 5	100 ± 2
9 M HCl / 1.9 M HI	0 ± 7	13 ± 1	100 ± 2

Protactinium wird also in allen Fällen quantitativ extrahiert. Im HCl / HBr-System schien die überraschend gute Niob-Ausbeute an eine stark erhöhte Mitextraktion des Zirkons gekoppelt zu sein, was im Hinblick auf die Abtrennung der IVb-Elemente und der Actiniden vom Hahnium durchaus nicht erwünscht war. Dieses Ergebnis ließ sich allerdings nicht reproduzieren. Es ist vielmehr auf eine zu lange Standzeit nach dem Schütteln zurückzuführen. Dies konnte belegt werden, indem zwei weitere Versuche mit 6 M HCl / 4.3 M HBr durchgeführt wurden. In einem Fall wurde direkt nach dem Schütteln zentrifugiert, der andere Ansatz wurde erst nach fünf Stunden weiterbearbeitet; die dritte Zeile zeigt noch einmal das Ergebnis des ersten Versuchs:

Standzeit	Zr [% Extr.]	Nb [% Extr.]	Pa [% Extr.]
0 h	0 ± 2	72 ± 5	100 ± 2
5 h	2 ± 3	86 ± 3	100 ± 2
18 h	77 ± 1	98 ± 1	100 ± 2

Volumenverhältnis HCl : HBr	c(HCl) [mol / l]	c(HBr) [mol / l]	Σ HCl + HBr [mol / l]
0 : 10	—	8.65	8.65
1 : 9	1.17	7.79	8.96
2 : 8	2.33	6.92	9.25
3 : 7	3.50	6.06	9.56
4 : 6	4.66	5.19	9.85
5 : 5	5.83	4.33	10.16
6 : 4	6.99	3.46	10.45
7 : 3	8.16	2.60	10.76
8 : 2	9.32	1.73	11.05
9 : 1	10.49	0.87	11.36
10 : 0	11.65	—	11.65

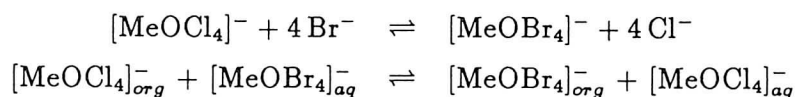
Tabelle 12: Konzentrationen der HBr-HCl-Gemische

Es scheint also, wohl bedingt durch die große Oberfläche des Trägermaterials, zu Hydrolyse- und Adsorptionserscheinungen zu kommen, die die Ergebnisse verfälschen können. Da bei den anderen Versuchen die Phasentrennung direkt nach der Extraktion erfolgte, sind dort keine Störungen zu befürchten.

Da die Extraktion des Niobs in 6M HCl/ 4.3 M HBr gegenüber der in reiner HCl deutlich erhöht ist, wurde das Verhältnis HCl / HBr systematisch variiert. Die Säuren wurden im Volumenverhältnis 1 : 9 bis 9 : 1 gemischt. Einen Überblick über die Konzentrationen gibt Tabelle 12, wo auch die Werte für die reinen Säuren eingetragen sind. Die Extraktionsdaten sind in Abb. 28 zu sehen.

Man sieht in Abb. 28, daß die Extraktion mit steigendem HBr-Gehalt zunimmt, jedoch nicht den Wert für reine konzentrierte Bromwasserstoffsäure erreicht. Das Verhalten des Niobs läßt sich deuten, wenn man die Stabilität der verschiedenen Halogenokomplexe betrachtet:

Die Stabilität nimmt vom Fluoro- zum Iodokomplex ab [Gme 77], wobei man annimmt, daß im Falle der Bromo- und Iodokomplexe des Protactiniums noch nicht einmal stabile Komplexe, sondern nur Ionenassoziate vorliegen [Pal 71]. Die Extrahierbarkeit nimmt dagegen zu, so daß man gekoppelte Gleichgewichte hat, die sich qualitativ so formulieren lassen:



Hierbei muß beachtet werden, daß die Umwandlung vom Tetrachlorokomplex zum Tetrabromokomplex nicht in einem Schritt verläuft. Vielmehr werden die Chloridliganden nach und nach ausgetauscht, wobei das Verhalten der gemischten Komplexe vom Typ $[\text{MeOBr}_n\text{Cl}_{4-n}]_{(m+n=4)}^-$ völlig ungeklärt ist. Ein weiterer Faktor ist die Kinetik der einzelnen

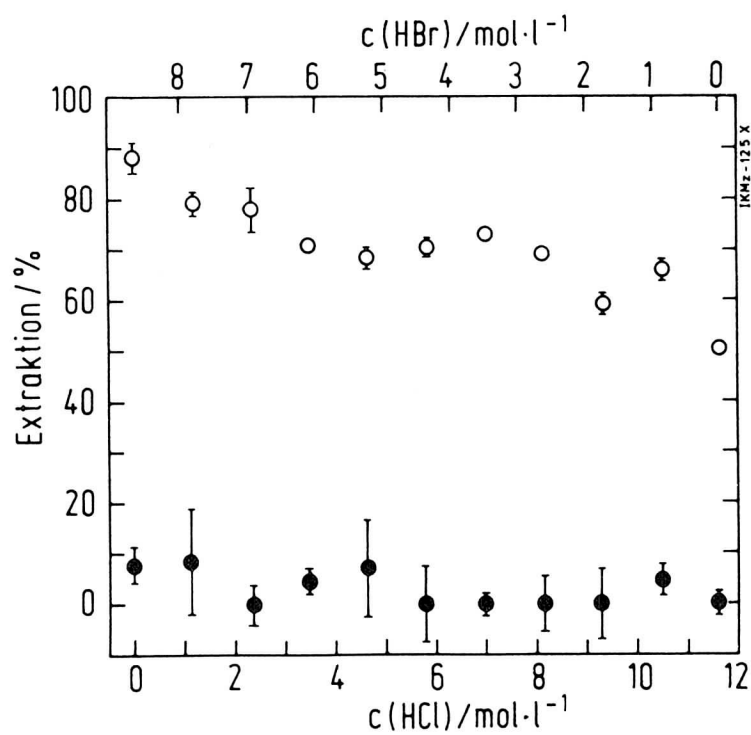


Abbildung 28: Extraktionsverhalten von Zr (●), Nb (○) und Pa in HBr-HCl-Gemischen. Pa wird bei allen Mischungsverhältnissen quantitativ extrahiert, so daß aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung der Meßpunkte verzichtet wurde.

Schritte, wodurch die Situation sich noch wesentlich komplizierter darstellt. Insgesamt kann man jedoch eindeutig sagen, daß HCl-HBr-Gemische zur gemeinsamen Extraktion von Niob und Protactinium nicht so gut geeignet sind wie reine konzentrierte HBr.

Aus den gleichen Überlegungen heraus wurde die Eignung von HCl-HI-Gemischen nicht näher untersucht, da hier die Stabilitätsunterschiede noch deutlicher sind. Hinzu kommt die bevorzugte Extraktion des Iods bei höheren HI-Konzentrationen, die sich vor allem auf die Extraktion des Niobs negativ auswirkt (siehe Tabelle am Anfang dieses Abschnitts). So gesehen erschienen weitere Versuche in dieser Richtung wenig aussichtsreich.

HCl-HF-Gemische Im nächsten Schritt wurde versucht, Bedingungen zu finden, die sich zur Trennung von Niob und Protactinium eignen. Hierzu sind mehrere Verfahren in der Literatur beschrieben, die beim Einsatz von flußsauren Lösungen, die außerdem 6 M H_2SO_4 enthalten, hervorragende Trennergebnisse liefern [Moo 55, Fud 55]. Für den späteren Einsatz an ARCA II und vor allem die schnelle Präparation von gewichtslosen Proben für die α -Spektroskopie sind diese Lösungen allerdings wegen des hohen Siedepunkts der Schwefelsäure völlig ungeeignet. In ersten HPLC-Versuchen hatte sich auch gezeigt, daß die Trennung durch Elution des Niobs mit konzentrierter HCl für eine schnelle Trennung ungeeignet ist. Im Folgenden wurden zwei Ansätze weiter verfolgt, die auf dem Einsatz von HCl/HF-Gemischen beruhen. Nach Casey und Mitarbeitern sollte ein geringer Zusatz von Flußsäure zum DIBC/HCl-System die Extraktion von Niob fördern, während die von Protactinium stark reduziert wird [Cas 59]. Den gleichen Trend nutzten Scherff und Herrmann, die Niob und Tantal aus 6 M HCl, die 1–3 mol/l HF enthielt, selektiv abtrennten, während das Protactinium in der wäßrigen Phase verblieb [Sch 64]. In einer weiteren Serie von Schüttelversuchen wurden HCl/HF-Gemische betrachtet, deren Gehalt an Flußsäure über einen weiten Bereich variiert wurde, während die HCl-Konzentration bei 6 mol/l (Abb. 29a, analog zu [Sch 64]) und 9 mol/l (Abb. 29b, maximale Extraktion von Niob aus reiner HCl), festgehalten wurde.

Die in der Literatur beschriebene Abnahme der Protactiniumextraktion ist deutlich zu erkennen, sie setzt in 6 M HCl bei einer um etwa eine Größenordnung geringeren Flußsäurekonzentration ein als in 9 M HCl. Der Anstieg in der Extrahierbarkeit des Niobs bei höheren HF-Konzentrationen deutet sich an, wenn auch eine Übertragung auf die HPLC nicht praktikabel erscheint. Hierzu muß man auch berücksichtigen, daß in [Sch 64] das Volumenverhältnis $V_{\text{org}}:V_{\text{aq}}$ 20:1 betrug. Um herauszufinden, ob unter Umständen bei einer anderen HCl-Konzentration mit 1–3 M HF doch noch höhere Extraktionsausbeuten für Niob erreicht werden können, wurde in zwei weiteren Serien die Flußsäurekonzentration bei 1 mol/l und 3 mol/l festgehalten, während die HCl-Menge variiert wurde. Protactinium wird unter diesen Bedingungen nicht extrahiert, das Verhalten des Niobs zeigt Abb. 30. Zum Vergleich ist die Kurve für die Niobextraktion aus reiner Salzsäure eingezeichnet. Die maximale Extraktion wird mit fünfzig Prozent in 3M HF/8M HCl erreicht, die Übertragung auf die HPLC erscheint allerdings nach wie vor ziemlich problematisch, da die Gefahr des Durchbrechens von Niob während der Protactiniumextraktion besteht. Wesentlich vielversprechender ist die Situation bei sehr geringen Fluoridkonzentrationen in 6 M HCl: Die Extraktion des Protactiniums steigt von rund siebenzig Prozent in reiner Salzsäure auf

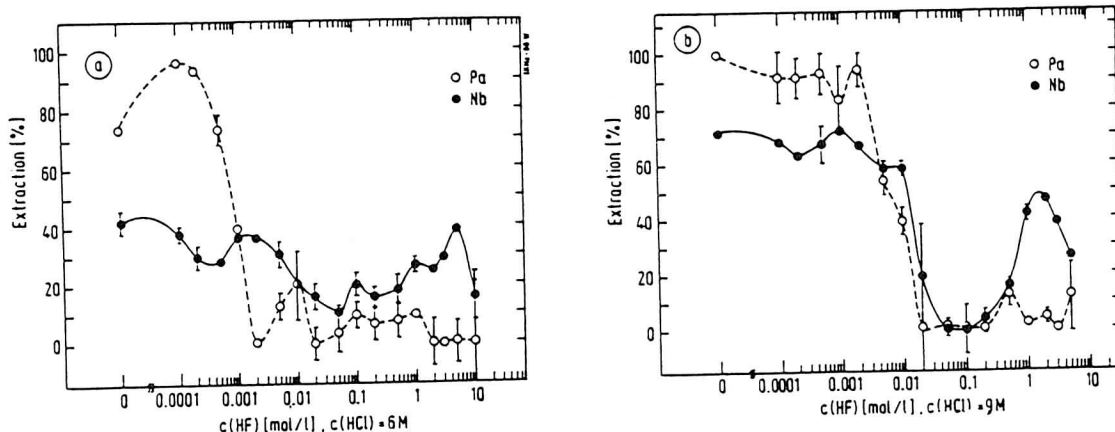


Abbildung 29: Extraktionsverhalten von Nb und Pa aus HCl-HF-Gemischen mit konstanter HCl-Konzentration. a) $c(\text{HCl})=6\text{ M}$, b) $c(\text{HCl})=9\text{ M}$

nahezu 100% an, wenn $1\text{--}2 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ HF zugegeben wird. Bei nur wenig erhöhter Flußsäurekonzentration kehrt dieser Effekt sich schon wieder um und bei $2 \times 10^{-3}\text{ mol/l}$ HF-Zusatz wird praktisch kein Protactinium mehr extrahiert. Der Einfluß sehr geringer HF-Konzentrationen auf das Verhalten des Niobs ist dagegen genau umgekehrt: Unterhalb von 0.001 M HF werden nur noch 30% Niob extrahiert gegenüber $\approx 40\%$ in reiner 6 M HCl.

5.2.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Schüttelversuche: Nach Abschluß der systematischen Schüttelversuche zum Extraktionsverhalten von Niob, (Tantal) und Protactinium in den verschiedensten Halogenwasserstoffsäuren und -säuregemischen stellte die Situation sich folgendermaßen dar: Als das am besten geeignete Aufgabemedium bietet sich konzentrierte HBr an. Die Elution des Niobs kann mit konzentrierter Salzsäure oder 6 M HCl / 0.0002 M HF erfolgen. Protactinium kann sowohl mit etwas HF-reicherer halbkonzentrierter HCl als auch mit 0.5 M HCl oder Wasser in die wäßrige Phase zurückextrahiert werden. Im Hinblick auf das spätere Eindampfen zur Probenpräparation bietet sich 0.5 M HCl an, da bei Verwendung von destilliertem Wasser die Gefahr von Verlusten durch Hydrolyse besteht.

5.2.3 HPLC-Versuche

Weitere Untersuchungen der Extraktion von Niob und Protactinium in DIBC erfolgten bei manuell durchgeführten HPLC-Trennungen. Dabei ging es einmal um die prinzipielle Durchführbarkeit, zum anderen wurden Parameter wie Flußrate, Fraktionsgröße, Säulengröße sowie Korngröße und Beladungsgrad des Säulenmaterials optimiert.

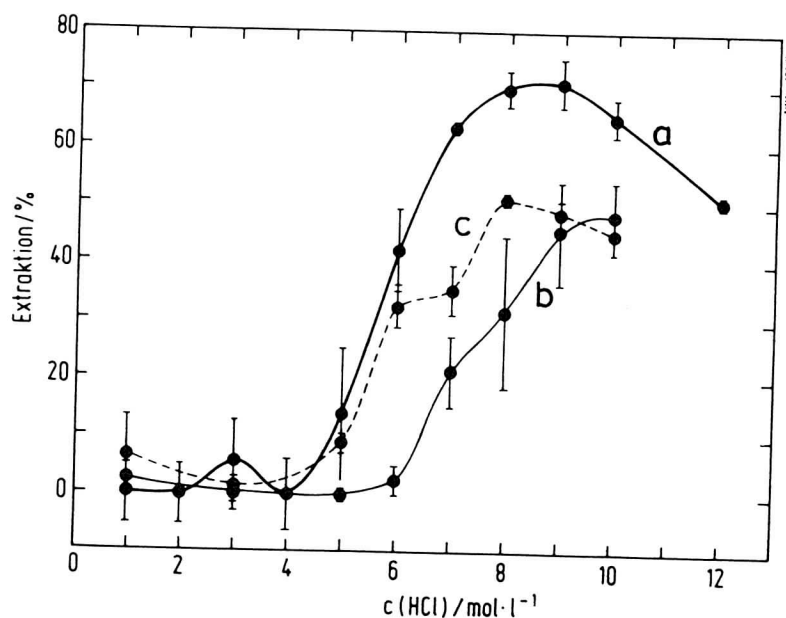


Abbildung 30: Extraktionsverhalten von Niob im System DIBC/HCl-HF. a) reine HCl; b) 1 M HF; c) 3 M HF

Alle Komponenten des benutzten HPLC-Systems bestanden aus chemisch inerten Materialien wie Teflon[®], Kel-F[®] oder Saphir, um Korrosion durch die benutzten aggressiven Lösungen zu vermeiden. Darüber hinaus würde jeder Kontakt der Tracerlösungen mit Glasoberflächen unweigerlich zu Ausbeuteverlusten durch Adsorption führen. Der prinzipielle Aufbau wurde bereits in Abschnitt 4.2 skizziert. Die benutzte Pumpe (LATEK P-400, Latek, Heidelberg) bietet den Vorteil, daß pulsationsfreie Flüsse bis herab zu Flußraten unter einem ml/min realisierbar sind. Die Säulen bestanden aus Teflon[®] bei einem Innendurchmesser von 1.7 mm und einer Länge von 25 mm. Als Füllmaterial wurde mit DIBC beschichtetes Voltalef[®]-Pulver der Korngröße 32–63 μm benutzt. Bei größerem Material kommt es wegen der geringeren Oberfläche zum Abwaschen des Carbinols, während sich bei zu feinkörnigem Pulver zu hohe Drücke aufbauen. Das Verhältnis DIBC-Voltalef[®] betrug 1:3. Die Füllung der Säulen erfolgte mit Hilfe der Druckfiltrationsmethode. Die radioaktiven Tracer wurden über eine Aufgabeschleife zugegeben.

Bei den ersten Versuchen stellte sich heraus, daß die Qualität der Tracer entscheidenden Einfluß auf die Trennung hat. Die Anwesenheit von Chloridionen verringert die Extraktion des Niobs aus konzentrierter HBr. Den gleichen negativen Effekt haben Fluoridionen auf die Extraktion von Protactinium. Die Anwesenheit von komplexierenden Agentien, wie α -Hydroxiisobutyrate, das zur Stabilisierung der Lanthanidentracer benutzt wurde, führte zu massiven Störungen. Da bei den Säulenversuchen im Vergleich zu den Schüttelversuchen die Menge des Extraktionsmittels relativ zur Tracermenge wesentlich geringer war, waren schon Spuren von Fremdionen von Übel. Einmaliges Abrauchen mit konzentrierter

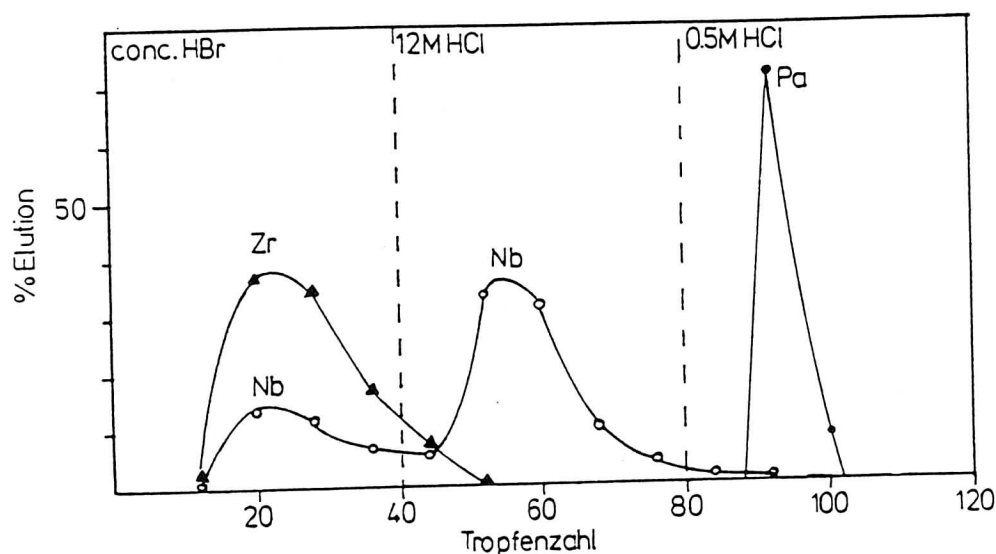


Abbildung 31: Chromatogramm einer Trennung von Zr (\blacktriangle), Nb (\circ) und Pa (\bullet) im manuellen HPLC-System. Die Flußrate betrug 1 ml/min, das entspricht bei der gezeigten Trennung einer Dauer von etwa 1.5 Minuten

HBr reichte zu ihrer Entfernung nicht aus, so daß umfangreiche Aufarbeitungs- und Reinigungsprozeduren erforderlich wurden. HF in den Tracerlösungen wurde durch Zusatz von gesättigter Borsäurelösung zerstört, anschließend wurde in einem Teflontigel mehrmals mit konzentrierter HBr abgeraucht. ^{88}Y , das zunächst in den Säulenversuchen benutzt wurde, war in 0.025 M α -HIB gelöst. Um den Komplexbildner zu entfernen, wurde dreimal mit konzentrierter HNO_3 abgeraucht, anschließend wurde mehrmals mit HBr aufgenommen und eingedampft. Trotz aller Sorgfalt ließ sich die α -HIB nicht immer restlos entfernen, so daß später nur noch ^{152}Eu benutzt wurde, das in 0.1 M HCl vorlag, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Im Laufe der Versuche zeigte sich, daß die Extraktion des Niobs aus konzentrierter HBr nicht quantitativ ist. Selbst die Verwendung von Bromwasserstoffsäure, die durch Einleiten von HBr-Gas aufkonzentriert worden war, brachte keine wesentliche Verbesserung. Protactinium wurde dagegen immer quantitativ extrahiert, während Zirkon und Europium wie erwartet bei der Aufgabe durchliefen.

Die zunächst versuchte Abtrennung des Niobs mit konzentrierter Salzsäure ließ sich zwar realisieren, war aber nicht zufriedenstellend. Wegen der immer noch recht hohen Extraktion von rund 50% war die Elution stark verzögert, was im Hinblick auf eine schnelle Trennung nicht akzeptabel war. Dies ist in Abbildung 31 deutlich zu sehen. Der abschließende Strip des Protactiniums in 0.5 M HCl gestaltete sich dagegen relativ unproblematisch, es wird in einem scharfen Peak eluiert.

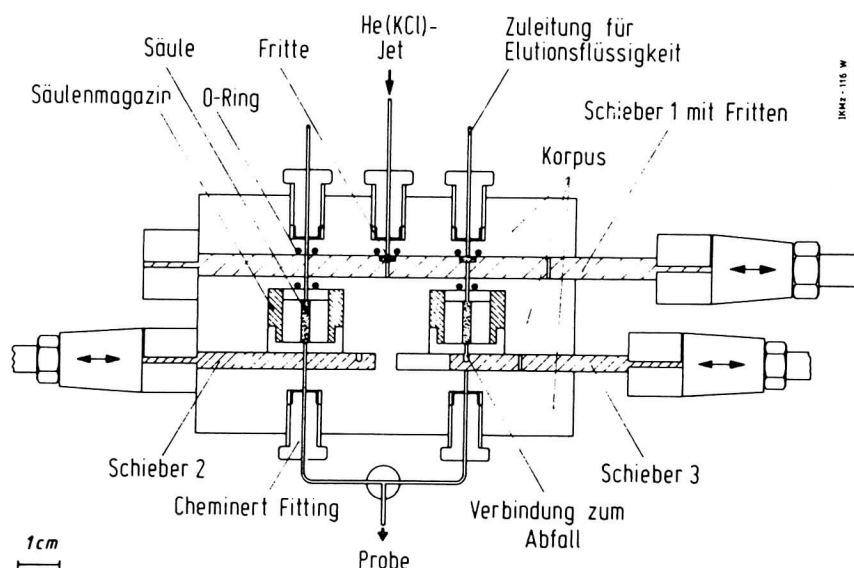


Abbildung 32: Die Chemie-Zentraleinheit von ARCA II als Schnittbild nach [Scä89]

5.2.4 Trennungen mit ARCA II

Bedingt durch die geringen Produktionsraten und die kurzen Halbwertszeiten der Transactinidenelemente ist es notwendig, viele Einzelexperimente durchzuführen, um zu einer statistisch relevanten Aussage zu gelangen. Daraus ergeben sich hohe Ansprüche an Reproduzierbarkeit und Schnelligkeit der chemischen Trennungen. Chromatographische Methoden verbinden die geforderten Eigenschaften und bieten darüber hinaus die Möglichkeit der Automatisierung. Die mikroprozessorgesteuerte Apparatur ARCA II (Automated Rapid Chemistry Apparatus) wurde speziell für die 1988 durchgeführten systematischen Untersuchungen zur Chemie des Elements Hahnium in wässriger Lösung konzipiert [Scä 89, Kra 89, Zim 92]. Eine ausführliche Beschreibung des Systems findet sich in [Scä 89] und [Zim 92], so daß an dieser Stelle auf die Erläuterung von Details verzichtet werden kann.

Prinzipiell besteht die Apparatur aus vier Hauptteilen, die im Folgenden kurz vorgestellt werden:

- Steuerung und Kontrolle aller Teile erfolgt über einen Kleincomputer, der es ermöglicht, sowohl fertige Programme vollautomatisch ablaufen zu lassen, als auch im interaktiven Betrieb quasi-manuelle Trennungen durchzuführen.
- Der elektro-pneumatische Teil dient zur Ansteuerung der einzelnen Systemkomponenten wie Pumpen oder Eindampfeinheit, darüber hinaus können Statusmeldungen an externe Systeme gegeben werden. Die Ventile und Schieber des Chemieteils werden durch elektropneumatische Solenoidventile über Pneumatikzylinder angesteuert, die die Steuersignale in Schieberbewegungen umsetzen.

- Herzstück der Apparatur ist der Chemieteil, der aus der in Abb 32 dargestellten HPLC-Zentraleinheit sowie den dazugehörigen Ventilen und Pumpen besteht. Darin integriert sind zwei Magazine mit jeweils zwanzig Miniatur-Chromatographiesäulen. Da bei den Trennungen hochkonzentrierte Mineralsäuren und aggressive Säuregemische zum Einsatz kommen, wurden alle mit den Lösungen in Kontakt kommenden Teile aus chemisch inerten Materialien hergestellt, für die Metallteile wurde Edelstahl verwendet.
- Die Eindampfeinheit dient schließlich zur schnellen Präparation gewichtloser Proben für die α -Spektroskopie. Sie besteht aus einer starken Infrarotlampe mit regelbarer Lichtleistung, einem heizbaren Fraktionssammler mit acht Positionen sowie zwei Leisterpistolen, die das Eindampfen mittels eines Stroms von heißem Helium weiter beschleunigen.

Für die DIBC-Trennungen waren drei chemisch inerte HPLC-Pumpen (LATEK P-400) im Einsatz, welche die konzentrierte HBr, 12 M HCl (später 6 M HCl / 0.0002 M HF) und 0.5 M HCl förderten. Die Lösungen wurden durch Teflonschlauch mit 0.3 mm Innendurchmesser zur HPLC-Zentraleinheit gepumpt. Da sich schon bei den ersten Versuchen mit den Standardmagazinen (1.6×8 mm Säulengröße) zeigte, daß die Aufgabeverluste beim Niob zu groß sind, wurden größere Magazine mit Säulen von 1.6×23 mm benutzt. Die Konfiguration von ARCA II ist in Abb 33 skizziert. Als stationäre Phase diente DIBC-Voltalef® ($32 - 63 \mu\text{m}$) im Verhältnis 1:3. In den Tests zur Optimierung von Flußrate und Fraktionsgröße wurden die Tracer über eine Probenaufgabeschleife zugegeben. Trotzdem dauert diese Trennung mit rund 70 s immer noch viel zu lange, da man noch mindestens 20–25 Sekunden zusätzlich für das Eindampfen der Proben veranschlagen muß, während die Halbwertszeit von ^{262}Ha nur 35 s beträgt. Durch die Verwendung von 6 M HCl / 0.0002 M HF war eine deutliche Zeitreduktion möglich.

Der endgültige Ablauf der Trennung gestaltete sich wie folgt: Die Aufgabe der Traceraktivitäten wurde mit konzentrierter HBr bei einem Fluß von 0.5 ml/min durchgeführt. Die schon erwähnten Niobverluste bei der Aufgabe lassen sich durch diese Verminderung des Flusses reduzieren. Sie liegen typischerweise um 15%, können aber bis zu 40% erreichen. Protactinium wurde dagegen quantitativ extrahiert, während Zirkon und Europium durchliefen. Die Elution erfolgte dann mit einer Flußrate von 1 ml/min. Nach dem Wechsel auf 6 M HCl / 0.0002 M HF kommt das Niob in einem relativ breiten Peak von der Säule, gefolgt von der scharfen Elution des Protactiniums in 0.5 M HCl. Das Ergebnis eines Tracerversuchs ist in Abbildung 35 auf Seite 106 zu sehen.

Weitere Versuche mit ARCA II wurden am TRIGA-Reaktor des Instituts für Kernchemie in Mainz durchgeführt, um on-line-Tests mit kurzlebigen Spaltprodukten unter realistischen Bedingungen zu machen. Hierbei stellte sich heraus, daß die vom He/KCl-Jet angelieferten Chloridmengen bereits ausreichen, um Störungen bei der Extraktion des Niobs hervorzurufen. Um das zu vermeiden, wurde bei den weiteren Experimenten wie auch bei der Hahnium-Strahlzeit Kaliumbromid als Clustermaterial verwendet. In diesen Experimenten wurde die Probenaufgabeschleife weggelassen, was die Aufgabezeit auf 15 s reduzierte. Stattdessen wurde die von einem Gasjetsystem angelieferte Aktivität auf ei-

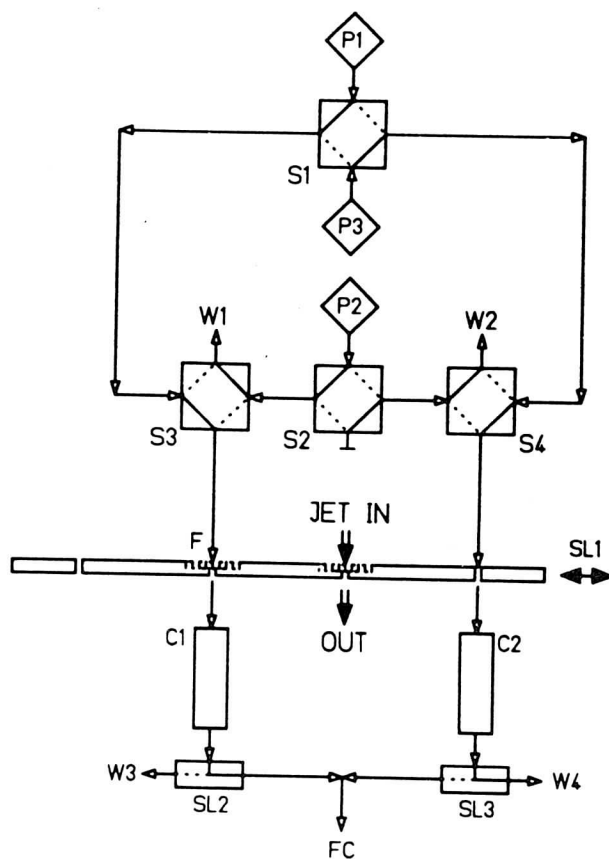


Abbildung 33: Konfiguration von ARCA II für die Trennungen mit DIBC nach [Scä 89]. S1 - S4 sind Vierwegegleitventile, die es ermöglichen, die von den Pumpen P1 - P3 kontinuierlich geförderten Lösungen entweder über die Säulen C1 und C2 oder in den Abfall (W1, W2) zu leiten. SL1 ist der Frittenschieber, der die gesammelte Aktivität über die Säulen befördert, mit den Abfallschiebern SL2 und SL3 kann das Eluat wahlweise zum Fraktions-sammler FC oder in den Abfall (W3, W4) geleitet werden. Bei der DIBC-Chemie fördert P1 konz. HBr, P2 6 HCl/0.0002 M HF und P3 0.5 M HCl.

ner der beiden Polyethylenfritten mit $35\text{ }\mu\text{m}$ Porenweite für eine Minute gesammelt, dann wurde die Fritte über eine der beiden Säulen geschoben. Die Produkte wurden in konzentrierter HBr aufgelöst, komplexiert und extrahiert, während nichtextrahierbare Spezies in den Abfall gepumpt wurden. Dann wurde mit $6\text{ M HCl} / 0.0002\text{ M HF}$ eluiert, das Eluat wurde auf einer Tantalronde eingedampft. Beim Wechsel auf 0.5 M HCl als Striplösung wird eine zweite Fraktion gesammelt, während noch vorhandene Flüssigkeit der ersten Fraktion mit einer Heißluftpistole verdampft wird. Die Tantalronden werden kurz geglüht, um störende organische Bestandteile und leicht flüchtige Kontaminationen von Bismut oder Polonium zu entfernen. Nach dem Abkühlen werden sie in die Zählkammern eingesetzt, der Meßbeginn ist rund 55 s nach Sammelende. Fünf Sekunden später ist die nächste 60 s -Sammelperiode auf der zweiten Fritte beendet. Diese Fritte wird über die zweite Säule im anderen Magazin geschoben und der nächste Trennzyklus kann beginnen. Nach jeder Trennung werden die Säulenmagazine um eine Position vorgeschoben, so daß jedesmal eine neue Säule zur Verfügung steht. Auf diese Weise wird die Reproduzierbarkeit gewährleistet und Kontaminationen werden vermieden. Nach vierzig Minuten kontinuierlichen Betriebs wird das Programm angehalten und die Säulenmagazine werden ausgetauscht. So können in einer achtstündigen Strahlzeitschicht typischerweise dreihundert Einzelexperimente durchgeführt werden.

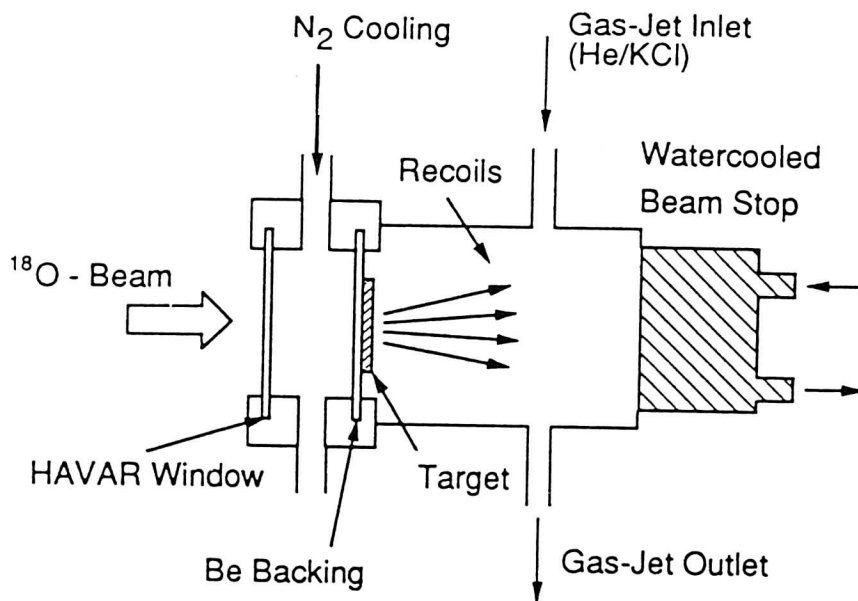


Abbildung 34: Schematischer Aufbau einer Targetkammer nach [Tür91]

5.3 Chemisches Verhalten des Hahniums

5.3.1 Produktion und Transport von $^{262,263}_{105}\text{Ha}$

Zur Untersuchung der Eigenschaften kurzlebiger Nuklide ist es erforderlich, die im Reaktor oder am Beschleuniger hergestellten Reaktionsprodukte möglichst schnell zur Messung zu bringen. Ein bewährtes Verfahren ist der Einsatz eines Gasjet-Transportsystems, das die aus dem Target herausfliegenden Produktkerne zu ihrem Bestimmungsort bringt. Der prinzipielle Aufbau einer solchen Targetkammer ist in Abb. 34 zu sehen.

^{262}Ha und ^{263}Ha wurden am 88"-Cyclotron des Lawrence Berkeley Laboratory in den Reaktionen $^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O},5n)$ und $^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O},4n)$ hergestellt. Der Strahl traf mit einer Energie von 118 MeV auf ein Berylliumfenster ($2.75\text{mg}/\text{cm}^2$), passierte dann $0.38\text{mg}/\text{cm}^2$ Stickstoff und die Trägerfolie ($2.49\text{mg}/\text{cm}^2$) aus Beryllium. Das Berylliumfenster wurde später durch eine $1.8\text{mg}/\text{cm}^2$ HAVAR-Folie ersetzt, gleichzeitig wurde die Projektilenergie auf 114 MeV gesenkt. In beiden Fällen beträgt die Energie im Target 98-99 MeV. Das Target bestand aus frisch aufgearbeitetem $^{249}_{97}\text{Bk}$, das durch Molekularplating elementar auf der Berylliumfolie abgeschieden und anschließend durch Erhitzen auf 550°C ins Oxid überführt wurde. Die Massenbelegung betrug ursprünglich $542\mu\text{g}/\text{cm}^2$ $^{249}_{97}\text{Bk}$, das mit einer Halbwertszeit von 330 Tagen ins $^{249}_{98}\text{Cf}$ zerfällt. Bedingt durch diesen Zerfall nahm die Targetdicke im Laufe der Experimente von $537\mu\text{g}/\text{cm}^2$ auf $516\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ab, der Californiumgehalt nahm im gleichen Maße zu. Das Target enthielt außerdem Spuren von Blei, die sich durch die Produktion großer Mengen der Transferprodukte Bismut und Polonium bemerkbar machten.

Der Strahlstrom variierte zwischen 0.4 und 0.5 Teilchen- μA , das entspricht rund 3×10^{12} Teilchen pro Sekunde. Unter diesen Bedingungen liegt die Produktionsrate bei rund einem Atom Hahnium pro Minute, das entspricht einem halben α -Zerfall von $^{262,263}\text{Ha}$ nach jedem Bestrahlungszyklus.

Weil Tests am Mainzer TRIGA-Reaktor gezeigt hatten, daß die vom üblicherweise benutzten He(KCl)-Jet angelieferten Chloridmengen die Extraktion des Niobs stören, wurde bei den Hahnium-Experimenten ein He(KBr)-Jet eingesetzt. Lediglich in einer Experimentserie wurde He/KCl benutzt. Das Jetgas wird mit Aerosolen beladen, indem man es über ein Salz leitet, das auf rund 50°C unterhalb seines Schmelzpunkts erhitzt wird. Die durch Rückstoß aus dem Target herausfliegenden Reaktionsprodukte werden in Helium von 1.2 bar abgebremst und lagern sich an die Salzcluster an. Durch den Gasstrom werden sie aus der Rückstoßkammer durch eine PE-Kapillare mit 1.34 mm Innendurchmesser fünf Meter weit zu einer der beiden Sammelfritten in ARCA II transportiert. Um das Transportgas abzupumpen, wurde an der Rückseite der Fritte Vakuum angelegt. Nach Ende der Sammelzeit wurde die Fritte mit der Aktivität in die Position zur chemischen Aufarbeitung gebracht, gleichzeitig begann ein neuer Sammelzyklus auf der zweiten Fritte, wie in Abschnitt 5.2.4. beschrieben.

Die Jetausbeute wurde regelmäßig überprüft. Hierzu wurden die angelieferten Aerosole mit der Aufgabelösung direkt auf eine Tantalronde gewaschen. Nach Eindampfen zur Trockne und Glühen wurde die Produktionsrate der Transferprodukte $^{252-255}\text{Fm}$ α -spektroskopisch ermittelt. Deren Produktionsrate wurde während der über vier Wochen dauernden Strahlzeit dreimal absolut bestimmt. Hierzu wurden in separaten Bestrahlungen alle Reaktionsprodukte in einer direkt hinter dem Target angebrachten Goldfolie aufgefangen. Nach einer Stunde Bestrahlung wurde die Catcherfolie in Königswasser aufgelöst, dabei wurde ^{241}Am zur Ausbeutebestimmung zugesetzt. Das Gold wurde anschließend auf einer Anionenaustauschersäule abgetrennt, wobei die Actinidenfraktion durchläuft. Sie wurde gesammelt, auf einer Platinrunde eingedampft und α -spektroskopisch vermessen. Aus dem Vergleich der so ermittelten Produktionsraten mit denen, die nach Transport durch den Gasjet gemessen wurden, ergab sich die Jetausbeute. Sie schwankte typischerweise zwischen 30 und 60%. Da die Ausbeutebestimmungen auf der Messung von fünfzig bis hundert Ereignissen basieren, ist ihre Genauigkeit begrenzt, der Fehler liegt bei 20 - 30%.

5.3.2 Nachweis des abgetrennten Hahniums

Von jeder abgetrennten Fraktion wurde ein Pulshöhenspektrum der emittierten α -Teilchen und Spaltprodukte aufgenommen. Hierfür stand ein System aus zehn 300 mm² passivierten ionenimplantierten planaren Siliciumdetektoren (PIPS, Canberra) zur Verfügung. Diese waren in separaten Vakuumkammern montiert, davon wurden zwei zur Messung der Direktcatches zur Bestimmung der Jetausbeute benutzt. Die Detektoren waren an das RAGS-Datenaufnahmesystem des LBL angeschlossen. Hiermit wurde die Energie jedes Ereignisses zusammen mit der Zeit nach Meßbeginn, der Detektorkennung sowie Beginn und Ende von Bestrahlung und Messung im Listmode auf Magnetband geschrieben. Meßbeginn war rund 55s nach Bestrahlungsende, die Meßzeit betrug rund 360s, diese beiden Parameter wurden ebenfalls auf Band festgehalten.

Die Energieauflösung für α -Ereignisse betrug zu Beginn der Experimente 25 bis 30 keV, verdoppelte sich aber im Laufe der Zeit. Dies kann durch mechanische und thermi-

Allgemeine Nachweiswahrscheinlichkeiten für Mutter-Tochter-Zerfälle	
α aus Präparat	0.35
α vom Detektor	0.50
α von Mutter <i>und</i> Tochter	0.1225
α von Mutter <i>oder</i> Tochter	0.2275
Spaltfragment aus Präparat	0.5
Spaltfragment vom Detektor	1.0
kein Ereignis	0.2625

Tabelle 13: Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Tochteratom nach dem α -Zerfall der Mutter im Präparat bleibt, ist 0.50, mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.35 wird die Tochter durch den Rückstoß auf den Detektor befördert, der Rest (0.15) geht verloren.

sche Belastung der Detektoren verursacht worden sein. Unter Umständen waren einige der aufgelegten Tantalplättchen trotz Kühlung mit Druckluft noch zu heiß. Eine weitere Möglichkeit ist, daß die aktive Fläche der Detektoren beim Probenwechsel mit den Fingern oder der Kante eines Metallplättchens berührt wurde. Um die Qualität der aufgenommenen Spektren sicherzustellen, wurde die Auflösung regelmäßig überprüft, zu schlechte Detektoren wurden ausgetauscht und die am Detektor angelegte Spannung wurde nachgeregt. Nach rund der Hälfte der Strahlzeit wurden die Detektoren mit Isopropanol gesäubert, was eine deutliche Verbesserung brachte.

Die Nachweiswahrscheinlichkeit für α -Teilchen ist 35% von 4π , daraus resultieren 70% Efficiency für die Detektion eines Spaltfragments. Für den Nachweis eines α -Teilchens von der Detektoroberfläche ist die Wahrscheinlichkeit 50%, während eine Spaltung von der Detektoroberfläche auf jeden Fall nachgewiesen wird ($\varepsilon = 1$). „Von der Detektoroberfläche“ bezieht sich dabei auf den Zerfall von Kernen, die durch Rückstoß aus der Probe dorthin gelangt sind.

Hiermit kann man die Nachweiswahrscheinlichkeiten für bestimmte Ereignistypen berechnen: Sowohl ^{262}Ha als auch ^{263}Ha gehen durch α -Zerfall in ihre Töchter ^{258}Lr und ^{259}Lr über [Kra 92]. Die beiden Hahniumisotope sowie ^{259}Lr können darüberhinaus durch Spontanspaltung zerfallen.

Die Nachweiswahrscheinlichkeiten für verschiedene Ereignistypen sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Der interessante Teil des Spektrums liegt zwischen 8.3 MeV und 8.75 MeV entsprechend der α -Energien der beteiligten Isotope. Man kann zwischen verschiedenen Gruppen von α -Energien unterscheiden :

$$\begin{array}{llll}
 8.300 \text{ MeV} & \leq E_{\alpha} & \leq 8.400 \text{ MeV} & \Rightarrow ^{263}\text{Ha} \\
 8.400 \text{ MeV} & \leq E_{\alpha} & \leq 8.530 \text{ MeV} & \Rightarrow ^{262}\text{Ha}, ^{259}\text{Lr} \\
 8.530 \text{ MeV} & \leq E_{\alpha} & \leq 8.675 \text{ MeV} & \Rightarrow ^{262}\text{Ha}, ^{258}\text{Lr} \\
 8.675 \text{ MeV} & \leq E_{\alpha} & \leq 8.735 \text{ MeV} & \Rightarrow ^{258}\text{Lr}
 \end{array}$$

Es ist nicht möglich, zwischen Einzelereignissen von ^{262}Ha und $^{258,259}\text{Lr}$ zu differenzieren, da

Run	Chemie	Jet	T_B [s]	T_{sep} [s]	Elutionszeit [s]	n^*	α 's	SF's
A	Nb/Pa	KBr	53.7		15/7/12/9			
A/Nb				61.0		99	1	4
A/Pa				66.6		100	0	1
B	Aceton	KBr	39.1	46.4	18/12	155	5	3
C	„frühes“ Nb	KBr	38.5	57.2	18/15	149	2	2
D	Pa	KBr	36.2	53.6	18/12	110	0	1
E	Aceton	KBr	39.2	49.4	18/12	165	2	4
J	„frühes“ Nb	KCl	51.8	58.1	18/12	127	2	1
		KBr	51.8	58.0	18/12	114	2	0

Tabelle 14: Zusammenfassung der DIBC-Runs. Zur Erklärung der Elutionszeiten siehe Text. n^* : Anzahl der gemessenen Fraktionen

die Abstände zwischen den α -Energien im Bereich des Auflösungsvermögens der Detektoren liegen.

Für die Suche nach dem neuen Isotop ^{263}Ha sollte eine neu entwickelte Meßkammer zur on-line- α -Spektroskopie eingesetzt werden [Scä 92]. Der Aufbau dieser Kammer ist im Detail in Kapitel 12 beschrieben. Die Messung erfolgt dabei direkt aus dem Eluat der α -HIB-Trennungen. Wie die Ergebnisse von Vorversuchen zeigten, war bei der eingestellten Flüssigkeitsdicke von $23\mu\text{m}$ nur eine Auflösung im Bereich von einigen hundert keV zu erwarten. Da die chemische Trennung aber sehr selektiv ist, war zu erwarten, daß praktisch alle α -Ereignisse oberhalb von etwa 7 MeV auf Hahnium zurückzuführen sind. Somit sollte man im Bereich zwischen sieben und neun MeV α -Zerfälle von Hahnium und seiner Tochter Lawrencium beobachten können. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde bei der Produktionsenergie für ^{262}Ha ein Testlauf durchgeführt, dessen Ergebnisse in Abschnitt 5.5.4 und Kapitel 6.5 zusammengefaßt sind.

5.3.3 DIBC-Chemie mit $^{262,263}\text{Ha}$

Bei der Hahnium-Strahlzeit am 88"-Cyclotron des LBL wurden vier verschiedene Experimentserien durchgeführt, das ergab insgesamt 1019 Zyklen aus Bestrahlung, Trennung und Messung.

Zunächst wurde eine Trennung durchgeführt, die eine Unterscheidung zwischen niob- und protactiniumähnlichem Verhalten des Hahniums erlauben sollte. Nach der Extraktion in DIBC aus konzentrierter HBr (15 s) folgte die Elution mit 6 M HCl/0.0002 M HF. Um die Dekontamination von den Actiniden zu verbessern, wurde das Eluat zunächst 7 s lang in den Abfall gepumpt, anschließend wurde für 12 s eine Niobfraktion gesammelt. Schließlich wurde 9 s lang das Protactinium mit 0.5 M HCl gestrippt. In dieser Serie (Run A) wurden in hundert Einzelversuchen in der Niobfraktion ein α -Ereignis und vier Spaltungen detektiert, die sich dem Zerfall von $^{262,263}\text{Ha}$ zuordnen lassen. In der Protactiniumfraktion wurde eine Spaltung beobachtet. Verglichen mit der erwarteten Produktionsrate, die auf dem

bekannten Querschnitt bei 99 MeV Projektilenergie, $8.3 \pm 2.4 \text{ nb}$ [Kra 89] basierte, erschien das um mindestens einen Faktor zwei zu wenig.

5.3.3.1 Acetonstrips Um zu überprüfen, ob die Extraktionsbedingungen richtig gewählt waren, wurde eine Versuchsreihe mit Aceton durchgeführt. Hierbei wurde nach der Extraktion aus konzentrierter HBr (18 s) die organische Phase mit Aceton von der Säule gewaschen. Dabei wird die gesamte extrahierte Aktivität von der Säule geholt, so daß man erkennen kann, ob Elutions- oder Extraktionsbedingungen richtig gewählt sind. Dieses Verfahren war bereits bei den TiOA-Experimenten 1988 zum Einsatz gekommen [Kra 89].

Bei der Ausarbeitung der Nb/Pa-Trennung wurde von einem Verhalten des Hahniums ausgegangen, das zwischen dem von Niob und Protactinium liegt, so wie es auf Grund des Extraktionsverhaltens in TiOA zu vermuten gewesen wäre [Kra 89]. Für die stark reduzierte Ausbeute in Run A gibt es verschiedene Erklärungen:

- Hahnium wird vor dem Niob eluiert und kommt bereits während des Zwischenspülens von der Säule.
- Es wird auf der Säule festgehalten und die Elutionsposition liegt hinter der von Protactinium.
- Es werden mehrfach negativ geladene Bromokomplexe des Hahniums gebildet, die nicht in DIBC extrahiert werden können.

In der ersten Serie Acetonstrips (Run B) wurden in 83 Versuchen (Run Bb) drei Alphazerfälle und drei Spaltungen registriert. Dazu kommen noch zwei weitere α -Ereignisse während der ersten 72 Trennungen (zwei Magazinpaare - 10 %; Run Ba). Wegen Problemen mit der Meßelektronik sind die zugehörigen RAGS-Files verlorengegangen, so daß nur noch die ungefähre Energie, nicht aber die Lebensdauer („kurz“) der beiden Zerfälle bekannt ist. Darüberhinaus fehlen alle anderen Informationen, wie zum Beispiel Strahlintegral, Meßzeiten und Anzahl der „guten“ Trennungen. In einer zweiten Experimentserie unter ansonsten gleichen Bedingungen (Run E) wurden in 165 Einzelversuchen zwei Alphazerfälle und vier Spaltungen detektiert. Wenn man für Strahlintegral, Sammelzeit und Meßzeit bei Run Ba die Mittelwerte von Bb und E einsetzt, so erhält man für die Acetonstrips einen Wirkungsquerschnitt von $3.7 \pm 2.2 \text{ nb}$. Dieser Wert stimmt gut mit dem für die Niobfraktion aus Run A bestimmten Querschnitt überein. Vergleicht man mit dem tatsächlichen Querschnitt, so ergibt sich eine Extraktionsausbeute von rund 45%.

5.3.3.2 „Frühe“ Niob-Fraktionen In der dritten Versuchsreihe sind wieder zwei Runs zusammengefaßt (C und J), in denen untersucht wurde, ob Hahnium unter Umständen vor dem Niob eluiert wird. Zu diesem Zweck wurde der sogenannte „Vorlauf“ der Niobfraktion betrachtet, dessen Lage in Abb. 35 durch den horizontalen Balken markiert ist. Unmittelbar nach der Aufgabe aus konzentrierter HBr (18 s) wurde fünfzehn Sekunden lang das „frühe“ Niob mit 6 M HCl/0.0002 M HF eluiert. In 390 Trennungen wurden sechs α - und drei Spalt ereignisse beobachtet, die man dem Zerfall von

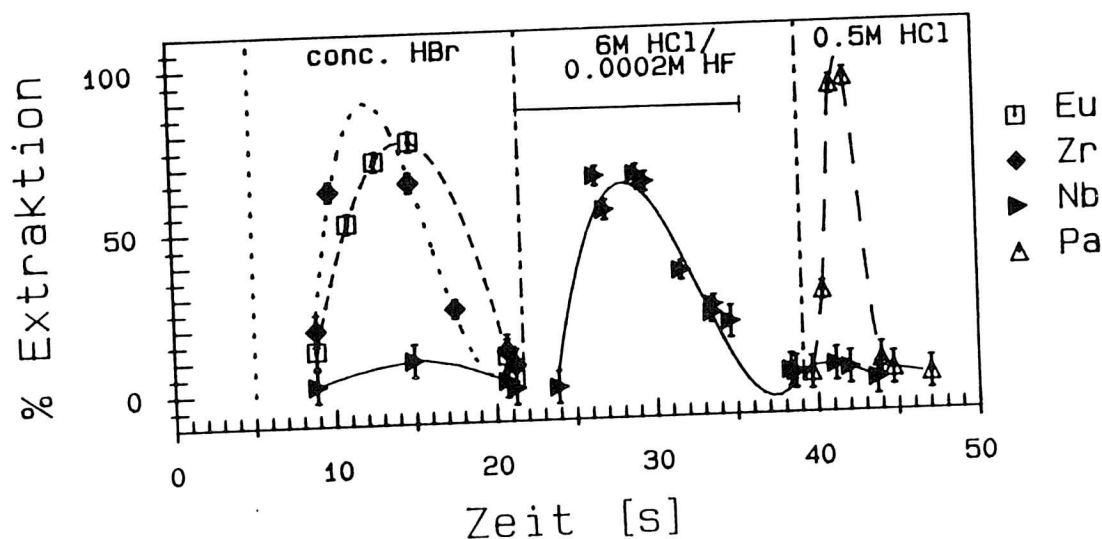


Abbildung 35: Chromatogramm eines Tracerversuchs mit Eu, Zr, Nb und Pa. Die Aktivität wurde durch eine Schleife aufgegeben, daraus resultiert die lange Totzeit. Der waagerechte Balken indiziert die Lage der „frühen“ Nb-Fraktion.

$^{262,263}\text{Ha}$ zuordnen kann. Bei rund einem Drittel dieser Trennungen wurde Kaliumchlorid als Clustermaterial eingesetzt. Die dabei angelieferte Chloridmenge führt unter den gegebenen Umständen zu massiven Ausbeuteverlusten beim Niob, während beim Hahnium kein signifikanter Unterschied zwischen der Extraktion mit KCl und KBr als Jetmaterial zu beobachten war.

5.3.3.3 Protactiniumchemie Zum Schluß wurde noch einmal die Verteilung des extrahierten Hahniums zwischen Niob- und Protactiniumfraktion betrachtet. Es wurden 110 Trennungen mit einer Protactiniumchemie gefahren, wobei mit 0.5 M HCl eluiert wurde (Run D). Dabei konnte eine Spaltung nachgewiesen werden, das entspricht dem Ergebnis in der Protactiniumfraktion von Run A. In beiden Fällen kann nicht ohne weiteres davon ausgegangen werden, daß das beobachtete Ereignis tatsächlich vom Zerfall eines Hahniumatoms stammt, da bei einzelnen Spaltfragmenten keine Zuordnung möglich ist.

5.3.3.4 Effektive Wirkungsquerschnitte Für die einzelnen Versuchsreihen mit DIBC als Extraktionsmittel wurden effektive Wirkungsquerschnitte bestimmt. Dies geschah sowohl von Hand nach Gleichung 14 als auch mit Hilfe des Programms QUER, wobei gleichzeitig eine vollständige Fehlerrechnung durchgeführt wurde. Die dort definierten Parameter x_i und ihre Fehler Δx_i sind in Tabelle 15 zusammengefaßt.

Da die eigentliche chemische Ausbeute nicht bekannt war, wurde bei ε_{jch} die Jetausbeute ε_j mit den Ausbeuten beim Ablösen der Aktivität von der Fritte und beim Eindampfen (jeweils 90%) kombiniert. Für ε_j wurden die Werte benutzt, die sich aus den

Parameter	Symbol	x_i	Δx_i
Anzahl der Versuche	X	1019	2
Anzahl der Ereignisse	N	30	1
Strahlintegral	\int	0.112341 C	0.0112341 C
chem. und Jetausbeute	ε_{jch}	0.4867	0.0730
Trennzeit	t_a	55.4 s	6 s (1.5 s)
Bestrahlungszeit	t_b	44.6 s	7.1 s (1.5 s)
Alter des Targets	t_T	11.8 d	6.2 d (0.5 d)
Anzahl Targetatome ($t=0$)	N_{t0}	1.31E+18	4.84E+15
$t_{1/2}$ des Hahniums	$T_{1/2P}$	34 s	3 s
$t_{1/2}$ des Targets	$T_{1/2T}$	330 d	5 d
Nachweiswahrscheinlichkeit	ε_{det}	0.7	0.07
Faktor	f	3.57E-17	8.01E-19

Tabelle 15: Die Parameter x_i zur Berechnung des effektiven Wirkungsquerschnitts. Als Beispiel wurden die Zahlenwerte für die Summe aller DIBC-Runs benutzt. Wenn bei Δx_i zwei Werte angegeben sind, so bezieht sich die Zahl in Klammern auf die Einzelruns; für weitere Erläuterungen siehe Text in Abschnitt 5.3.3.4 und 1.4.1.

regelmäßig durchgeführten Ausbeutekontrollen („Yield Checks“) ergeben. Benutzt man stattdessen die „mittlere“ Jetausbeute von $45 \pm 15\%$, so ergeben sich teilweise erhebliche Abweichungen. Bei den zusammengefaßten Runs wurden für die einzelnen Parameter jeweils die gewichteten Mittelwerte aus den Einzelruns und deren Fehler verwendet. Die hieraus resultierenden Fehler des Querschnitts, $\Delta\sigma$, liegen typischerweise zwischen sechzig und siebenzig Prozent. Da $\Delta\sigma$ sich erfahrungsgemäß zwischen dreißig und fünfzig Prozent bewegt, kann man die berechneten Fehler als obere Grenze für $\Delta\sigma$ betrachten.

Aus den so berechneten Wirkungsquerschnitten, die in Tabelle 16 zusammengefaßt sind, kann man dann durch Vergleich mit dem „tatsächlichen“ Wert von 8.3 ± 2.4 nb [Kra 89] direkt die chemische Ausbeute bestimmen.

5.3.3.5 Zusammenfassung In Tabelle 16 sind noch einmal die verschiedenen Versuche mit DIBC als Extraktionsmittel zusammengefaßt. Der effektive Wirkungsquerschnitt in den Acetonstrips, die ja die gesamte extrahierte Aktivität erfassen, liegt deutlich unter dem Literaturwert von 8.3 ± 2.4 nb. Das Hahnium wird also unter den Aufgäbebedingungen nur zu rund 45% extrahiert.

Der Querschnitt in der Niob-Fraktion von Run A stimmt praktisch mit dem der Acetonstrips überein. Das bedeutet, daß bei dieser Chemie das extrahierte Hahnium vollständig eluiert wurde, während es bei den „frühen“ Niobfraktionen nur zum Teil erfaßt wird. Auch die sehr niedrigen effektiven Wirkungsquerschnitte in den Protactiniumfraktionen von Run A und D stimmen überein, wobei die Einschränkung gemacht werden muß, daß die beiden dort beobachteten Ereignisse nicht mit Sicherheit dem Zerfall von Hahnium zuzuordnen

Chemie	Runs	n*	N**	σ [nb]
Acetonstrips	B, E	320	14	3.7 ± 2.2
Niob	A/Nb	99	5	3.6 ± 2.6
„frühes“ Nb	C, J	390	9	2.0 ± 1.4
Niob, alles	A/Nb, C, J	489	14	2.5 ± 1.2
Protactinium	A/Pa, D	210	2	0.8 ± 0.9
Alles	A - E, J	1019	30	2.4 ± 1.6

Tabelle 16: Zusammenfassung der effektiven Wirkungsquerschnitte. n*; Anzahl der Versuche; N**:Anzahl der Ereignisse ($\alpha + SF$)

sind, da nur Spaltungen beobachtet wurden.

5.3.4 α -HIB-Chemie

Die Entwicklung der selektiven Abtrennung von Elementen der fünften Hauptgruppe durch Ionenaustausch und Komplexierung mit ungepufferter α -Hydroxiisobuttersäure, α -HIB, ist Bestandteil der Dissertation von H.P. Zimmermann [Zim 92]. Dabei wurde davon ausgegangen, daß Ionen umso besser komplexiert werden, je höher ihre Ladung ist. Das heißt, daß Hahnium, wenn es Ionen vom Typ Me^{5+} bildet, stärker komplexiert wird als drei- oder vierwertige Metallionen. Dementsprechend sollte Hahnium als Komplex mit fünfwertigem Zentralion bei der Aufgabe durchlaufen, wenn man es in einer α -HIB-Lösung von geeigneter Konzentration auf eine Kationenaustauschersäule gibt. Vierwertige Ionen (Element 104) und in noch stärkerem Maß die dreiwertigen Actiniden werden dagegen auf der Säule festgehalten.

Nach manuellen HPLC-Versuchen wurde das Verfahren an ARCA II implementiert. Online-Versuche wurden mit $^{168-170}\text{Ta}$ durchgeführt, das am UNILAC der GSI produziert wurde [Zim 90], sowie am TRIGA Mainz mit kurzlebigen Niobisotopen, die bei der Spaltung entstehen.

Nach einer Minute Bestrahlungszeit wurden die Reaktionsprodukte in ungepufferter 0.05 M α -HIB gelöst und über einen Kationenaustauscher eluiert. Dabei wurde das Austauscherharz (Aminex A6) in 1.6×8 mm großen Säulen eingesetzt. In weniger als 4 s werden bei einem Fluß von 1 ml/min mehr als neunzig Prozent der aufgegebenen Aktivität eluiert. Das kleine Elutionsvolumen von nur 50 μl kann schnell eingedampft werden, so daß rund vierzig Sekunden nach Bestrahlungsende mit der Messung begonnen werden kann.

Diese Trennung wurde bei den Versuchen am LBL angewandt, um $^{262,263}\text{Ha}$ abzutrennen. Neben einer kleinen Kontamination durch ^{249}Cf , das vom Target abgesputtert und rein mechanisch durch die Säule gewaschen wurde, und einigen Zerfällen, die auf Bismut- und Poloniumisotope zurückzuführen sind, sieht man in dem sehr sauberen Spektrum praktisch nur α -Ereignisse, die auf den Zerfall von $^{262,263}\text{Ha}$ und deren Töchter $^{258,259}\text{Lr}$ zurückzuführen sind. Diese Zuordnung wird durch die Halbwertszeiten der Töchter der neun beobachteten korrelierten Paare bestätigt.

Wegen der ausgezeichneten Dekontamination ist die α -HIB-Chemie besonders gut zur Isolierung von Hahniumproben für spektroskopische Untersuchungen geeignet. Darüberhinaus wurde sie erfolgreich bei der Suche nach dem neuen Isotop ^{263}Ha eingesetzt [Scä 92].

Das kleine Volumen der abgetrennten Hahniumfraktion ermöglicht es auch, direkt auf die aktive Fläche eines PIPS-Detektors zu eluieren. Um eine vernünftige Energieauflösung zu gewährleisten, darf die Dicke der Flüssigkeitsschicht einige Mikrometer nicht überschreiten. Das zur Verfügung stehende Volumen wird demnach durch die maximale Schichtdicke und die Fläche des Detektors vorgegeben. In der für diese Zwecke entwickelten Meßzelle, deren Konstruktion im Kapitel 12 ausführlich beschrieben ist, wird der Abstand durch Verschieben eines Titanstempels variiert. Die Dicke des Flüssigkeitsfilms wird mit Hilfe von induktiven Meßtastern eingestellt, das entstehende Volumen wird durch einen Silikon-gummiring abgedichtet.

Zum Einsatz mit der α -HIB-Chemie wurde eine Schichtdicke von $23\text{ }\mu\text{m}$ eingestellt, das ergibt ein Volumen von $56\text{ }\mu\text{l}$. Dieses Volumen genügt, um die eluierte Hahniumfraktion aufzunehmen. In Vorversuchen mit $^{212}\text{Bi}/\text{Po}$ -Lösungen wurde eine α -Energieauflösung von rund 500 MeV erreicht.

Bei den Hahniumexperimenten wurde in Run L die eluierte Aktivität in die Zelle gepumpt und eine Minute lang gemessen. In 392 Experimenten wurden elf Alphazerfälle und neun Spaltereignisse registriert. Basierend auf dem bekannten Wirkungsquerschnitt und unter Annahme einer Nachweiswahrscheinlichkeit von 50% von 4π hätte man achtmal so viele Ereignisse erwartet. Die deutlich reduzierte Effizienz ist mit Sicherheit dadurch bedingt, daß die Oberfläche des Detektors nicht plan war. Dieser Umstand führte dazu, daß das effektive Volumen der Meßzelle deutlich kleiner war als angenommen.

5.3.5 TiOA-Chemie

Diese Experimente bilden den zentralen Teil der Dissertation von H.P. Zimmermann. Ihre Ergebnisse werden hier nur kurz referiert, da sie als erste systematische Versuche zur Chemie des Hahniums die Basis für alle folgenden Experimente bilden. Die Ergebnisse der 1988 am LBL durchgeführten Versuche sind bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben, für Details sei auf [Kra 89, Zim 92] verwiesen.

Bei den 1990 durchgeführten Experimenten wurde die Rückextraktion mit 0.5 M HCl aus TiOA betrachtet, nachdem bisher immer bei wesentlich höheren Konzentrationen gearbeitet wurde [Kra 89]. Ähnlich wie in 10 M HCl hat man die Möglichkeit einer getrennten Elution von Niob und Protactinium. Auch hier wurden die Trennbedingungen zunächst in manuellen HPLC-Versuchen optimiert, bevor die Chemie auf ARCA II übertragen wurde. Es zeigte sich, daß bei den Standardmagazinen mit dem Säulenmaß $1.6 \times 8\text{ mm}$ keine befriedigende Trennung zu erreichen waren. Erst der Einsatz von 23 mm langen Säulen brachte eine ausreichende Trennleistung, die durch Reduktion des Flusses auf $0.51/\text{min}$ weiter verbessert werden konnte.

Nach der Aufgabe mit $12\text{ M HCl}/0.01\text{ M HF}$ oder reiner 10 M HF wurde mit $0.5\text{ M HCl}/0.01\text{ M HF}$ eine Protactiniumfraktion eluiert. Anschließend wurde das Niob mit $4\text{ M HCl}/0.02\text{ M HF}$ gestrippt. Da in der Niobfraktion in 126 Experimenten keine dem Zerfall

von Hahnium zuzuordnenden Ereignisse auftraten, wurde in den weiteren Experimenten auf den Strip des Niobs verzichtet und stattdessen zwei Protactiniumfraktionen eluiert (früh/spät). Der Schnittpunkt zwischen den beiden Fraktionen wurde dabei sukzessive nach vorne verschoben, um die Elutionsposition des Hahniums genauer zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 17 zusammengefaßt. Innerhalb des Fehlers stimmt die Elutionsposition des Hahniums mit der des Protactiniums überein, unter Umständen ist sie sogar leicht nach vorne verschoben.

Run	Versuche	Fraktion	Elutionszeit [s]	α 's	SF's
F	126	Pa	8.3/13.8	3	3
		Nb	10.5	0	0
G	179	Pa, früh	11.0	8	1
		Pa, spät	9.4	0	1
H	71	Pa, früh	8.9	1	0
		Pa, spät	7.4	0	0
I	225	Pa, früh	6.4	4	4
		Pa, spät	7.4	4	9

Tabelle 17: Zusammenfassung der TiOA-Versuche. In Run F wurde die Elutionszeit für das Pa nach rund der Hälfte der Versuche verlängert. In den Runs F und I wurde jeweils ein korreliertes Paar beobachtet, die Töchter sind nicht mitgezählt.

5.3.6 Gaschemie

Im Rahmen der internationalen Kollaboration zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften des Hahniums wurden unter der Federführung der Schweizer Gruppe Versuche zur Chemie des Hahniums in der Gasphase durchgeführt. Mit Hilfe isothermer Gaschromatographie wurde das Verhalten von Hahniumbromid und -chlorid in einem mit Kaliumchlorid bedampften, leeren Quarzrohr untersucht [Nai 89, Gäg 92, Gäg 91a]. Als charakteristische Größe diente die Temperatur, bei der noch die Hälfte der eingesetzten Hahniumaktivität das Ende der Chromatographiesäule erreicht (T_{50}).

In der GC-Einheit wurden die vom Gasjet angelieferten Aktivitäten auf einem Quarzwollepfropfen abgeschieden. Bei einer Temperatur von 900°C werden die KCl-Cluster verdampft und die Aktivität setzt sich mit dem zugespeisten Reaktivgas um. Hierzu wurden HCl, HBr und HBr/BBr₃ eingesetzt. Die dabei entstehenden Halogenide kommen in den isothermen Teil des Ofens, dessen Temperatur zwischen 200 und 700°C variiert wurde. Die Verweildauer der Moleküle im Chromatographierohr ist abhängig vom Ausmaß ihrer Wechselwirkung mit der Oberfläche. Nach dem Passieren der Säule werden die Moleküle in der Recluster-Einheit erneut an KCl-Aerosole angelagert und von einem zweiten Gasjetsystem zur Detektoreinheit transportiert, wo sie auf einem Magnetband abgeschieden werden. Die Aktivität wird dann nacheinander in sechs Zählkammern vor 450 mm²-PIPS-Detektoren

transportiert, wo während eines Meßintervalls α - und Spaltereignisse registriert wurden. Mit diesem Aufbau wird die Bestimmung von Halbwertszeiten erleichtert.

Im Experiment gab es Probleme mit Bismut und Polonium, die in Transferreaktionen mit einer Bleiverunreinigung im Target gebildet wurden. Vor allem ^{211m}Po und ^{212m}Po machten sich unangenehm bemerkbar, weil sie ähnliche α -Energien wie die betrachteten Hahnium- und Lawrenciumisotope haben. Hinzu kommt, daß sie als leichtflüchtige Elemente ohne weiteres die Chromatographiesäule durchqueren, so daß sie kaum abgereichert werden können. Aus diesem Grund konnten nur die Spaltspektren ausgewertet werden. Hierbei muß der durch ^{256}Fm induzierte Spaltuntergrund berücksichtigt werden, vor allem bei 99 MeV Projektilenergie. Ein Zweikomponentenfit ergab für die kurze Komponente eine Halbwertszeit von 28 ± 8 s, die mit der von $^{262,263}\text{Ha}$ kompatibel ist. Nimmt man eine chemische Ausbeute von $60 \pm 20\%$ an, so erhält man einen Bildungsquerschnitt von 4.1 ± 2.6 nb, in Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 8.3 ± 2.4 nb bei einem Spaltzweig von 50%, der ja beide Hahniumisotope erfaßt.

Das Bandsystem der GC-Apparatur wurde auch zur Suche nach dem neuen Isotop ^{263}Ha eingesetzt, wobei die vom Gasjet angelieferte Aktivität ohne Einsatz des Chemieteils direkt auf dem Band abgeschieden wurde. In diesem Versuch wurden Meßintervalle von zehn Sekunden gewählt, so daß der Zerfall der angelieferten Aktivität jeweils über eine Minute verfolgt werden konnte. Auch bei der niedrigeren Einschußenergie von 93 MeV waren die Kontaminationen durch Bismut und Polonium noch so stark, daß nur die Spaltspektren analysiert werden konnten. Bei den kurzen Meßzeiten gibt es keine Probleme mehr mit Untergrund aus dem Zerfall von ^{256}Fm . Der Vorläufer des Fermiums, ^{256}Md , spielt ebenfalls keine Rolle mehr, da sich dessen Bildungsquerschnitt beim Übergang von 99 auf 93 MeV um den Faktor fünf reduziert [Cha 87].

5.4 Ergebnisse der chemischen Trennungen

5.4.1 DIBC-Chemie

Die beobachteten 14 α -Ereignisse und 16 Spaltungen haben Halbwertszeiten und/oder Lebensdauern, die mit den bekannten Zerfalleigenschaften von ^{262}Ha [Gre 88, Kra 89, Zva 74] und ^{263}Ha [Kra 92] übereinstimmen. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Mit einer Detektorgeometrie von 35% von 4π würde man bei den 14 beobachteten Alphaereignissen 2.3 korrelierte Paare erwarten. Die Tatsache, daß keine beobachtet wurden steht hierzu nicht im Widerspruch, wenn man von der Statistik kleiner Zahlen ausgeht; mit Poisson-Statistik erhält man für die Nichtbeobachtung eines korrelierten Paares eine Wahrscheinlichkeit von zehn Prozent. Das Summenspektrum der DIBC-Versuche zeigt Abb. 36.

Die effektiven Wirkungsquerschnitte für $^{262,263}\text{Ha}$ in den Niob-Fractionen und den Acetonstrips sind deutlich niedriger als die früher bestimmten 8.3 ± 2.4 nb [Kra 89], welche die Produktion beider Isotope umfaßt. Betrachtet man die Ergebnisse aller DIBC-Versuche, so lassen sich folgende Aussagen machen:

Aus dem scheinbaren Wirkungsquerschnitt der Acetonstrips, die ja die gesamte extrahierte Aktivität erfassen, ergibt sich eine Extraktionsausbeute von weniger als 50%. Damit

Run	Detektor	Energie [MeV]	Lebensdauer [s]	Zuordnung
Run A-Nb	7	8.713	69.48	^{258}Lr
Acetonsrips	3	8.50 ^a	kurz ^a	$^{262}\text{Ha} / ^{259}\text{Lr}$
	7	8.48 ^a	kurz ^a	$^{262}\text{Ha} / ^{259}\text{Lr}$
	9	8.512	1.35	$^{262}\text{Ha} / ^{259}\text{Lr}$
	4	8.572	6.55	$^{262}\text{Ha} / ^{258}\text{Lr}$
	10	8.432	3.23	$^{262}\text{Ha} / ^{259}\text{Lr}$
	3	8.451	6.55	$^{262}\text{Ha} / ^{259}\text{Lr}$
	5	8.543	0.05	$^{262}\text{Ha} / ^{258}\text{Lr}$
„frühes Nb“, KBr-Jet	7	8.340	4.15	^{263}Ha
	7	8.455	144.95	$^{262}\text{Ha} / ^{259}\text{Lr}$
	6	8.620	209.15	$^{262}\text{Ha} / ^{258}\text{Lr}$
	4	8.489	35.92	$^{262}\text{Ha} / ^{259}\text{Lr}$
„frühes Nb“, KCl-Jet	6	8.684	135.50	^{258}Lr
	4	8.353	195.43	^{263}Ha

Tabelle 18: α -Ereignisse mit Energien zwischen 8.9 und 8.73 MeV. Zur Zuordnung zum Zerfall von ^{262}Ha und $^{258,259}\text{Lr}$ siehe auch Abschnitt 5.3.2. Die genauen Lebensdauern und Energien der mit ^a gekennzeichneten Ereignisse gingen wegen eines Fehlers im Datenaufnahmesystem verloren

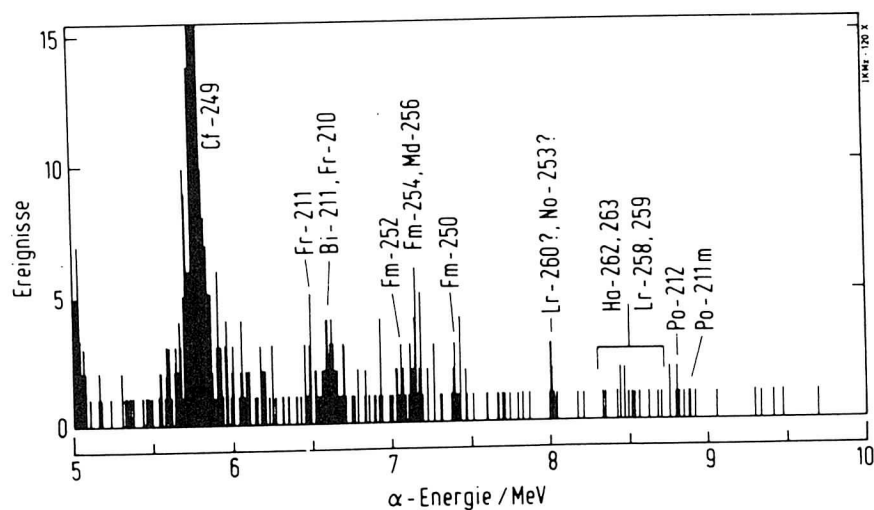


Abbildung 36: α -Summenspektrum der DIBC-Versuche

ist die Extraktionsausbeute gegenüber der Niobextraktion, die sich typischerweise zwischen 64 und 85% bewegt, nochmals deutlich reduziert. Die vorliegenden Daten für das Hahnium und die Ergebnisse der Tracerversuche weisen auf eine Abnahme der Extraktionsausbeute in der Reihenfolge $\text{Pa} > \text{Nb} > \text{Ha}$ hin.

Bei der Rückextraktion in 6 M HCl/0.0002 M HF verhält der extrahierte Anteil des Hahniums sich wie Niob. Dabei ist in den „frühen“ Niobfraktionen (Run C, J) die Hahniumausbeute nochmals deutlich reduziert. Das deutet darauf hin, daß die Elutionsposition mit der des Niobs identisch oder leicht nach hinten verschoben ist.

Die Extraktion in DIBC ist wegen dessen niedriger Dielektrizitätskonstante auf neutrale und einfach negativ geladene Metallkomplexe beschränkt [Mar 72], während polynegative Species wie $[\text{TaBr}_7]^{2-}$ oder $[\text{NbOBr}_5]^{2-}$ wegen ihrer starken elektrostatischen Wechselwirkungen in der wäßrigen Phase zurückbleiben. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Tendenz des Hahniums, in hochkonzentrierten Halogenwasserstoffsäuren mehrfach negativ geladene Komplexe zu bilden, stärker ist als die des Niobs und wesentlich stärker als die des Protactiniums.

5.4.2 TiOA-Chemie

In den 1990 durchgeführten Versuchen wurde die Rückextraktion von Hahnium aus TiOA in 0.5 M HCl/0.01 M HF beobachtet in Ergänzung zu den 1988 durchgeführten Experimenten bei höheren Säurekonzentrationen. Die bei den einzelnen HCl-Konzentrationen ermittelten Elutionspositionen kann man in Verteilungskoeffizienten umrechnen. Dies geschah sowohl für die neuen Ergebnisse als auch für die 1988 erhaltenen Daten [Zim 92a, Zim 92]. Diese Daten lassen erkennen, daß keine Ähnlichkeit zwischen Hahnium und Tantal besteht, während das Komplexierungsverhalten von Nb, Pa und Ha recht ähnlich ist. Bei den höheren Salzsäurekonzentrationen nimmt das Hahnium eine Mittelstellung zwischen Niob und Protactinium ein, während es in 0.5 M HCl mehr dem Protactinium ähnelt. Daraus lassen sich wiederum Rückschlüsse auf die Komplexstruktur ziehen, da man davon ausgehen kann, daß ein ähnliches chemisches Verhalten das Vorliegen ähnlicher Strukturen bedingt und umgekehrt.

Bei höheren Säurekonzentrationen (4 M HCl, 10 M HCl) sollten Komplexe vom Typ $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$, $[\text{NbOCl}_4]^-$, $[\text{PaOCl}_4]^-$ oder $[\text{Pa}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^-$ vorliegen. In 0.5 M HCl scheint das Hahnium dagegen wie das Protactinium stärker zur Hydrolyse und Bildung neutraler und kationischer Species zu neigen, wobei im Falle des Protactiniums Komplexe vom Typ $[\text{Pa}(\text{OH})_3]^{2+}$, $[\text{Pa}(\text{OH})_4]^+$, $[\text{Pa}(\text{OH})_3\text{Cl}]^+$ und $[\text{Pa}(\text{OH})_4\text{Cl}]$ gebildet werden [Sch 66].

5.4.3 α -HIB-Chemie

Wie bereits im experimentellen Teil dargestellt, ist die Elution mit ungepufferter 0.05 M α -HIB von Kationenaustauschersäulen ein leistungsfähiges Verfahren, Hahnium von Element 104 und den Actiniden abzutrennen. Die Dekontamination von Mendelevium und Fermium konnte gegenüber der TiOA- und DIBC-Chemie um mehr als zwei Größenordnungen verbessert werden. Das Spektrum enthält 41 α -Ereignisse, die dem Zerfall von

$^{262,263}\text{Ha}$ zuzuordnen sind. Dazu kommen neun korrelierte Paare von ^{262}Ha - ^{258}Lr -Mutter-Tochter Ereignissen. Außerdem wurden 23 Spalttereignisse beobachtet, die dem Zerfall von Hahnium zugeordnet werden können. Der Gesamtquerschnitt für die Bildung von $^{262,263}\text{Ha}$ aus diesen Daten ist $6.9 \pm 3.8 \text{ nb}$ [Scä 92]. Dies stimmt im Rahmen des Fehlers mit dem früher bestimmten Wert von $8.3 \pm 2.4 \text{ nb}$ [Kra 89] überein.

Man erkennt, daß Hahnium ebenso wie Niob, Tantal und Protactinium mit sehr hoher Ausbeute von Kationenaustauschersäulen eluiert werden kann. Das ist ein weiterer unabhängiger Beweis, daß Ha^{5+} den stabilsten Zustand des Hahniums in wäßriger Lösung bildet.

5.4.4 Gaschemie

In den Versuchen zur Chemie des Hahniums in der Gasphase wurde das Adsorptionsverhalten an einer mit KCl bedampften Quarzoberfläche betrachtet. Das Hahnium wurde dabei mit den unter gleichen Bedingungen produzierten Homologen Niob und Tantal verglichen. Dabei wurde mit HBr und HBr/BBr₃ als Reaktivgas gearbeitet. Unter der Annahme, daß alle drei Elemente unter diesen Bedingungen als Pentabromide vorliegen, ergibt sich eine große Ähnlichkeit zwischen NbBr₅ und TaBr₅. Dieser Befund ist nicht überraschend, da die Siedepunkte und Sublimationsenergien dieser Verbindungen nahezu identisch sind. HaBr₅ wird dagegen wesentlich stärker an der Säulenoberfläche adsorbiert. Dies kann man dahingehend interpretieren, daß HaBr₅ weniger flüchtig ist als NbBr₅ und TaBr₅. Dieser Befund steht im Widerspruch zu theoretischen Vorhersagen auf der Basis von relativistischen Molekülorbitalrechnungen [Per 91].

Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß sich im Falle des Hahniums Oxibromide bilden, die weniger flüchtig sind als die reinen Bromide. Auffällig ist, daß Niob bereits mit reinem HBr-Gas flüchtige Bromide bildet, während bei der Bromierung von Tantal BBr₃ zugesetzt werden muß. Beim Hahnium macht es dagegen keinen Unterschied, ob als Reaktivgas HBr oder HBr/BBr₃ eingesetzt wird. Versuche mit HCl ergaben dagegen bei einer Temperatur von 700°C keinen Hinweis auf flüchtige Hahniumchloride.

5.4.5 Zusammenfassung und Interpretationsversuch

Faßt man noch einmal die Ergebnisse der bisher durchgeführten Versuche zur Chemie des Hahniums zusammen, so erkennt man sowohl Gemeinsamkeiten mit den Homologen Niob und Tantal als auch Unterschiede, die sich mit den üblichen Erklärungsansätzen nicht ohne weiteres deuten lassen.

Typische Gruppeneigenschaften wie die Adsorption an Glas aus salpetersaurer Lösung [Wei 87, Gre 88] und das Verhalten bei der Komplexbildung mit α -Hydroxiisobutyrat und anschließender Elution vom Kationenaustauscher [Zim 92] weisen das Hahnium als Element der fünften Nebengruppe aus. Die formale Einordnung ins Periodensystem der Elemente konnte somit bestätigt werden.

Qualitativ stimmt auch das Verhalten in der Gasphase mit dem der anderen Gruppenmitglieder überein [Zva 70, Zva 76, Nai 89, Gäg 92, Gäg 91a].

In wäßriger Lösung zeigt das Hahnium hingegen ein der üblichen Systematik widersprechendes Verhalten. Dies äußert sich darin, daß es in seinem chemischen Verhalten nicht dem Tantal ähnelt, was sich zuerst bei der Extraktion in MIBK zeigte: Unter Bedingungen, bei denen Tantal extrahiert wird, verbleibt das Hahnium in der wäßrigen Phase, ebenso wie Niob und Protactinium [Gre 88].

Auch im TiOA-System gleicht das Verhalten des Hahniums dem von Niob und Protactinium, während keine Ähnlichkeit zum Tantal besteht [Zim 92a]. Die naheliegende Vermutung ist, daß das Hahnium unter den betrachteten Bedingungen Komplexe vom gleichen Typ wie diese beiden Elemente bildet.

Betrachtet man die Ergebnisse, in denen zwischen niob- und protactiniumähnlichem Verhalten differenziert wurde, so zeigt sich, daß das Hahnium sich abhängig von den äußeren Bedingungen sowohl mehr wie Niob als auch mehr wie Protactinium verhalten kann:

Im System TiOA/HCl(HF) ist das Verhalten des Hahniums in 4 M HCl/0.02 M HF nicht von dem von Niob und Protactinium zu unterscheiden, während es in 10 M HCl/0.025 M HF eine Mittelstellung zwischen den beiden anderen Elementen einnimmt. Geht man zu 0.5 M HCl/0.01 M HF über, so ähnelt das Verhalten des Hahniums mehr dem des Protactiniums [Zim 92].

Im in der vorliegenden Arbeit untersuchten DIBC/HBr-System zeigt das Hahnium eine Tendenz zur Bildung mehrfach negativ geladener Komplexe, deren Stabilität in der Reihenfolge $\text{Pa} < \text{Nb} < \text{Ha}$ zunimmt. Dies zeigt sich in einer stark reduzierten Extraktionsausbeute von nur rund 45 %. Der extrahierte Anteil des Hahniums verhält sich dagegen niobähnlich.

Im Gegensatz zu theoretischen Voraussagen auf der Basis relativistischer Molekülorbitalrechnungen [Per 91a, Per 91b, Per 91c] zeigt das Hahnium bei der isothermen Gaschromatographie eine geringere Flüchtigkeit als die entsprechenden Brom- und Chlorverbindungen seiner Homologen Niob und Tantal [Gäg 92, Gäg 91a]. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, daß das Hahnium unter den Bedingungen des Experiments als Pentabromid oder Pentachlorid vorliegt, da auch die Möglichkeit zur Bildung von Oxohalogeniden vom Typ HaOBr_3 oder HaOCl_3 besteht. Welche Spezies tatsächlich vorgelegen hat, läßt sich nicht nachvollziehen, da vermutlich nicht unter absolutem Sauerstoffausschluß gearbeitet werden konnte. Die Vermutung, daß Hahnium unter Umständen bevorzugt sauerstoffhaltige Spezies bildet, wird durch die Ergebnisse relativistischer Molekülorbitalrechnungen unterstützt, die eine hohe Stabilität für $\text{Ha}=\text{O}$ -Doppelbindungen voraussagen. [Per 91c].

Die Tendenz des Hahniums zur Ausbildung von Doppelbindungen zum Sauerstoff prägt auch sein Verhalten in wäßrigen Systemen. Die beobachtete Ähnlichkeit zu Niob und Protactinium sowie die deutlichen Unterschiede zum Tantal, die die eigentliche Überraschung bei den Versuchen darstellen, lassen sich über den Vergleich des Komplexbildungsverhaltens der betrachteten Elemente zumindest ansatzweise interpretieren.

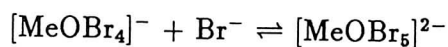
Die ausgeprägte Ähnlichkeit des chemischen Verhaltens der drei Elemente Niob, Protactinium und Hahnium legt die Vermutung nahe, daß alle drei Elemente ähnliche Komplexspezies bilden [Kra 89]. Im vorliegenden Fall wären das Oxohalogenometallate vom Typ $[\text{PaOCl}_4]^-$, $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$ oder $[\text{Pa}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^-$. Diese Annahme wird unterstützt durch die Ergebnisse relativistischer Molekülorbitalrechnungen für Hexachloro- und Oxochloro-

komplexe des Typs $[\text{MeCl}_6]^-$ und $[\text{MeOCl}_4]^-$ [Per 91], die eine ausgeprägte Neigung des Hahniums zur Bildung von $\text{Ha}=\text{O}$ -Doppelbindungen voraussagen.

Die bei den Versuchen zur Differenzierung zwischen niob- und protactiniumähnlichem Verhalten des Hahniums beobachteten Trends lassen sich dagegen nur auf feine Unterschiede im Komplexierungsverhalten der drei Elemente zurückführen. Diese ausführlich zu diskutieren, würde den Rahmen dieser Arbeit bei weitem überschreiten, so daß hier nur qualitative Aspekte betrachtet werden sollen. Darüberhinaus ist selbst für Niob und Protactinium die Art der beteiligten Spezies überhaupt nicht im Detail bekannt, so daß man in jedem Fall auf Vermutungen und Spekulationen angewiesen wäre. Auch das Verhalten von Niob, Hahnium und Protactinium bei der Extraktion in TiOA ist an anderer Stelle ausführlich behandelt worden [Zim 92], so daß eine erneute Diskussion an dieser Stelle zu weit führen würde, zumal sie keine neuen Erkenntnisse liefern kann.

Bei den Versuchen zur Extraktion in DIBC aus konzentrierter Bromwasserstoffsäure zeigte sich, daß die Extraktionsausbeute vom Protactinium zum Hahnium kontinuierlich abnimmt. Während das Protactinium quantitativ in die organische Phase übergeht und die Niobextraktion immerhin noch bei 65 - 85% liegt, werden nur 30 - 50% des Hahniums aus konzentrierter HBr extrahiert. Eine naheliegende Erklärung ist die zunehmende Tendenz zur Bildung mehrfach negativ geladener Komplexe in der Reihenfolge $\text{Pa} < \text{Nb} < \text{Ha}$. Es ist anzunehmen, daß auch hier sauerstoffhaltige Spezies eine Rolle spielen, insbesondere im Falle von Niob und Protactinium, die als harte Lewissäuren die harte Base O^{2-} gegenüber den relativ weichen Bromidliganden bevorzugen sollten. Betrachtet man die Extraktionsdaten für Niob und Protactinium, so erkennt man, daß die Extraktion für Niob und Protactinium im HCl-System etwas früher einsetzt als im HBr-System. Die Niobextraktion durchläuft im HCl-System ein Maximum und geht dann wieder zurück, was auf die Bildung mehrfach negativ geladener Spezies hindeutet. Im HBr-System tritt ein solches Extraktionsmaximum nicht auf. Das kann daran liegen, daß die erreichbare maximale Säurekonzentration niedriger ist (8.4 M in konz. HBr gegenüber 12 M in konz. HCl), wobei auch die Menge der freien Halogenidliganden eine Rolle spielt. Eine andere mögliche Erklärung ist, daß die Affinität des Niobs zum weichen Bromid nicht so groß ist, daß sich mehrfach negativ geladene Bromokomplexe bilden können, während das größere, leichter polarisierbare und damit weichere Hahnium durchaus dazu in der Lage sein kann.

Ein anderer Interpretationsansatz ist das Auftreten kinetischer Effekte bei der Extraktion. In wäßriger Lösung liegen meist mehrere Komplexspezies nebeneinander vor, abhängig von der Konzentration der beteiligten Ionen, Stabilitätskonstanten, Temperatur, pH und anderen Faktoren. Quantitative Bestimmungen sind hier äußerst schwierig, da die einzelnen Komplexspezies darüberhinaus miteinander im Gleichgewicht stehen, so daß jeder Eingriff in das System zu einer erneuten Gleichgewichtseinstellung führt. Ein solcher Eingriff ist beispielsweise die Extraktion einer bestimmten Komplexspezies, im vorliegenden Fall die der einfach negativ geladenen. Wenn das Gleichgewicht ganz auf der Seite dieser Spezies steht, wird das betreffende Element quantitativ in die entsprechende Phase übergehen. Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Spezies in der gleichen Größenordnung liegen. In diesem Fall wird die extrahierte Spezies ($[\text{MeOBr}_4]^-$) durch Neueinstellung des Gleichgewichts



nachgebildet. Je nachdem, wie schnell dieser Prozeß abläuft, kann ein Element in der zur Verfügung stehenden Zeit vollständig extrahiert werden oder auch nicht: Bei der Extraktion an ARCA stehen nur einige Sekunden zur Verfügung, während die Phasen in den Batchversuchen mehrere Minuten lang in Kontakt waren. Hierzu ist anzumerken, daß bei der Verwendung der kleinen Säulen ($1.6 \times 8 \text{ mm}$) das Niob ebenfalls bei der Aufgabe durchbricht, so daß hier möglicherweise ein Trend fortgesetzt wird. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß das DIBC zu den Extraktionssystemen gehört, in denen die verteilte Spezies an der Phasengrenzfläche gebildet wird [Mar 72]. Neben der Geschwindigkeit der Grenzflächenreaktion spielt also auch die Geschwindigkeit des Transports von und zur Grenzfläche eine Rolle, außerdem wohl auch die Menge der angebotenen organischen Phase, was sich bei den Batchversuchen in der Abhängigkeit der Niobextraktion von der angebotenen DIBC-Menge andeutete.

Die durchgeführten Experimente lassen keine Aussage darüber zu, welche Effekte letztendlich zur schlechten Extrahierbarkeit des Hahniums führen. Um noch mehr Informationen zu sammeln und unter Umständen zu einer endgültigen Aussage zu kommen, sind weitere Untersuchungen erforderlich. Hierzu wären insbesondere die im folgenden genannten Versuche von Interesse:

- Die Extraktion aus konzentrierter HBr in TiOA, um hier die mehrfach negativ geladenen Komplexe zu erfassen.
- Die Extraktion des Hahniums im System DIBC/HCl, um herauszufinden, ob möglicherweise durch eine geringere Affinität des Hahniums zu den härteren Chloridliganden nur einfach negativ geladene Komplexe gebildet werden, die in DIBC extrahiert werden können.
- Untersuchung der Komplexierung mit Iodwasserstoffsäure. Hier könnten unter Umständen sterische Gründe die Bildung von polynegativen Spezies verhindern, wobei aber aus den im experimentellen Teil angesprochenen Gründen jeweils von frisch destillierter HI ausgegangen werden müßte.
- Lohnenswert wäre mit Sicherheit auch die Verwendung des DIBC/HCl- oder des DIBC/HBr-Systems in Form der Flüssig-Flüssig-Extraktion, zum Beispiel am Zentrifugensystem SISAK III.

Nuklid	E_α [MeV], I_{α}	Nuklid	E_α [MeV], I_{α}
^{211}Bi	6.62 (84%), 6.28 (16%)	^{249}Cf	5.81 (84%), 5.95 (4%) ...
^{212g}Bi	6.05 (70%), 6.09 (27%) ...	^{250}Fm	7.43 (83%), 7.39 (17%)
$^{212m1}\text{Bi}$	6.34 (48%), 6.30 (35%) ...	^{252}Fm	7.04 (84%), 7.00 (15%) ...
^{211g}Po	7.45 (99%) ...	^{254}Fm	7.19 (85%), 7.15 (15%) ...
^{211m}Po	7.27 (91%), 8.88 (7%) ...	^{256}Fm	7.02 (93%), 6.96 (5%) ...
^{212g}Po	8.78 (100%)	^{255}Md	7.32 (90%), 7.28 (6%)
$^{212m2}\text{Po}$	11.65 (94%), 9.08 (1%), 8.52 (4.9%)	^{256}Md	7.21 (96.3%), 7.14 (16%) ...

Tabelle 19: α -Energien und -Häufigkeiten der in den Hahnium-Spektren beobachteten Kontaminationen

5.5 Zerfallseigenschaften von $^{262,263}\text{Ha}$

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Zerfall und Nachweis der untersuchten Hahniumisotope bereits mehrfach erwähnt. Im Folgenden soll nun ausführlich auf die gemessenen α - und Spaltspektren eingegangen werden.

5.5.1 α -Spektrum bei 99 MeV Projektilenergie

Wie bereits beschrieben, wurden die eluierten Lösungen auf Tantalblechen zur Trockne eingedampft, zur Entfernung flüchtiger Verunreinigungen abgeflammt und mit PIPS-Detektoren α -spektroskopisch vermessen. Die α -Energieauflösung lag zu Beginn der Experimente bei 25 - 30 keV und stieg dann bis auf rund 100 keV an. Nach Austausch von Detektoren und sorgfältiger Reinigung konnte wieder eine Auflösung von rund 50 keV erreicht werden.

Neben $^{262,263}\text{Ha}$ und deren Töchtern $^{258,259}\text{Lr}$ sieht man vor allem in den Spektren der DIBC- und TiOA-runs noch eine Reihe von Verunreinigungen, die bei Transferreaktionen mit dem Target (Actiniden) und mit einer darin enthaltenen Blei-Verunreinigung (Bi, Po) entstehen. Diese Transferprodukte besitzen einen um Größenordnungen höheren Bildungsquerschnitt als die gesuchten Hahniumisotope. Ohne den Einsatz effizienter chemischer Trennungen würden die eigentlich interessierenden Ereignisse im Untergrund der Messung verschwinden. Ein drastisches Beispiel sind die Gaschemie-Experimente, wo das Polonium im Chromatographiesystem nur zum Teil abgetrennt werden konnte, so daß die α -Spektren nicht verwendbar waren. In Tabelle 19 sind die α -Energien und -Häufigkeiten der wichtigsten Kontaminationen aufgelistet.

Von den in der Tabelle aufgeführten Nukliden spielt das $^{212m2}\text{Po}$ die wichtigste Rolle. Mit 45 Sekunden hat es eine ähnliche Halbwertszeit wie das Hahnium. Der Zerfallszweig bei 11.65 MeV stört kaum, da diese Ereignisse in den α -Spektren nicht auftauchen, wo nur Energien bis 10 MeV erfaßt wurden. Wichtiger sind die beiden weniger intensiven Zerfallszweige: Die 9.08 MeV-Ereignisse können ebenso wie die 8.78 MeV- α -Teilchen des ^{212g}Po bei schlechter Auflösung im Energiebereich zwischen 8.3 und 8.75 MeV auftauchen. Noch störender kann sich die 8.52 MeV-Linie auswirken, da sie mitten im interessanten Bereich des Spektrums liegt. Da bei 9.08 MeV keine und im niederenergetischen Bereich

		^{212g}Bi (6.091 MeV)			^{212g}Po (8.784 MeV)		
		vorher	nachher	%	vorher	nachher	%
1	$^{212}\text{Bi}/\text{Po}$ -Lösung in HCl, auf Ta-Ronde eingedampft	2288	270	11.8	1892	214	11.3
2	$^{212}\text{Bi}/\text{Po}$ -Lösung in α -HIB, auf Ta-Ronde eingedampft	1041	71	6.8	1059	71	6.7
3	$^{212}\text{Bi}/\text{Po}$ -Lösung in α -HIB, auf Titanronde eingedampft	1564	42	2.7	1810	61	3.4

Tabelle 20: *Ergebnis eines Handversuchs zur Verflüchtigung von Bi und Po beim Abflämmen. Angegeben sind die Impulse in 5 min Meßzeit. Da nur jeweils ein Versuch durchgeführt wurde, ist die statistische Signifikanz begrenzt.*

der Spaltspektren nur sehr wenige Ereignisse auftreten, die dem $^{212m2}\text{Po}$ zuzuordnen sind, kann man daraus schließen, daß weniger als ein Zerfall bei 8.5 MeV von diesem Isotop herrührt.

Um ein Gefühl für das Verhalten des Poloniums zu bekommen, wurde in einigen Handversuchen untersucht, welcher Anteil des Bismuts und Poloniums sich durch Abflämmen der Proben entfernen läßt. Dazu wurde eine $^{212}\text{Bi}/\text{Po}$ -Lösung benutzt, die mit verdünnter Salzsäure von einer mit ^{228}Th beladenen Kationenaustauschersäule eluiert wurde (Näheres hierzu siehe Kapitel 6). Einmal wurde die salzsaure Lösung direkt eingesetzt, in einem zweiten Versuch wurde die Aktivität in 0.0025 M α -HIB gelöst, um die Verhältnisse bei der entsprechenden Chemie zu simulieren. Die Zählraten nach dem Eindampfen zur Trockene wurden verglichen mit der Zählrate nach Glühen des Probenträgers in der Brennerflamme.

Nach dem Abflämmen bleiben also rund fünf bis zehn Prozent der vorhandenen Bismut- und Poloniumaktivität auf der Tantalronde zurück, das heißt, die durch die chemische Trennung erzielte Abreicherung dieser störenden Aktivitäten wird noch einmal um rund eine Größenordnung verbessert. Wegen der außerordentlich guten Dekontamination von allen Arten von Verunreinigungen ist besonders Run K (α -HIB-Chemie) für spektroskopische Untersuchungen geeignet.

Der interessante Bereich des Spektrums liegt zwischen 8.3 und 8.7 MeV. Man kann verschiedene Gruppen von α -Energien unterscheiden, wobei die Zuordnung zu den verschiedenen Isotopen hier noch einmal in Erinnerung gerufen werden soll.

$$\begin{aligned}
 E_{\alpha} &\leq 8.40\text{MeV} && - \quad ^{263}\text{Ha} \\
 8.4\text{MeV} &\leq E_{\alpha} \leq 8.53\text{MeV} && - \quad ^{262}\text{Ha} \text{ und } ^{259}\text{Lr} \\
 8.53\text{MeV} &\leq E_{\alpha} \leq 8.675\text{MeV} && - \quad ^{262}\text{Ha} \text{ und } ^{258}\text{Lr} \\
 8.675\text{MeV} &\leq E_{\alpha} \leq 8.735\text{MeV} && - \quad ^{258}\text{Lr}
 \end{aligned}$$

Insgesamt wurden 82 α -Ereignisse registriert, die sich auf Grund ihrer Energien dem Zerfall des Hahniums und seiner Tochter zuordnen lassen. Zwei davon haben Lebensdauern über 240 s, bei zwei weiteren ist nur die Energie dokumentiert (Erste zwei Magazinpaare in Run B der DIBC-Chemie, siehe dort). Von den verbleibenden müssen fünf mit Energien

Eventtyp	E_α [MeV]	Anzahl in Run A-K	$t_{1/2}$ [s]	Anzahl in Run K	$t_{1/2}$ [s]
^{263}Ha -Singles	≤ 8.35	5	$57.2^{+46.3}_{-17.7}$	2	$49.0^{+118.3}_{-20.3}$
$^{262}\text{Ha}/^{259}\text{Lr}$ -Singles	8.4 - 8.455	7	$34.5^{+21.0}_{-9.5}$	3	$44.2^{+60.6}_{-16.2}$
^{262}Ha -Singles	8.455 - 8.53	6(+2*)	$17.7^{+12.2}_{-5.1}$	1	$29.9^{+\infty}_{-16.0}$
$^{262}\text{Ha}/^{258}\text{Lr}$ -Singles	8.53 - 8.675	26	$43.4^{+10.6}_{-7.1}$	16	$34.09^{+11.4}_{-6.8}$
^{258}Lr -Singles	8.675 - 8.735	10	$61.8^{+28.6}_{-14.8}$	1	$57.3^{+\infty}_{-28.6}$
Korr. Mütter		11	$31.2^{+13.5}_{-7.2}$	9	$33.7^{+16.9}_{-8.4}$
Korr. Töchter		11	$4.9^{+2.1}_{-1.1}$	9	$5.6^{+2.8}_{-1.4}$
		10**	$3.9^{+1.7}_{-0.9}$	8**	$4.2^{+2.3}_{-1.1}$
Spaltungen	≥ 50	56	$33.3^{+5.1}_{-3.9}$	23	$31.4^{+8.3}_{-5.4}$

Tabelle 21: Aus den Lebenszeiten der 1990 beobachteten Ereignisse nach [Scm 84] berechnete Halbwertszeiten der einzelnen Ereignistypen. *Die Lebensdauern dieser beiden Ereignisse sind nicht bekannt. ** Diese Werte wurden ohne das Paar mit 23.23 s Korrelationszeit berechnet. Run A-K bezieht sich auf alle Chemie-Runs bei 99 MeV (DIBC, TIOA und α -HIB), Run K ist der α -HIB-Run.

um 8.35 MeV dem 4n-Produkt ^{263}Ha zugeordnet werden. Dazu gehören fünf weitere Alpha-zerfälle von dessen Tochter ^{258}Lr , die sich jedoch nicht von denen des ^{262}Ha bei 8.45 MeV unterscheiden lassen. Im Gegensatz zu den 1988er Experimenten finden sich keine Hinweise auf einen möglicherweise vorhandenen unbekannten 8.49 MeV α -Emitter (siehe dort). Es erscheint nicht sinnvoll, im Bereich zwischen 8.53 und 8.675 MeV zwischen Singles vom ^{262}Ha und ^{258}Lr zu differenzieren, weil die Abstände zwischen den α -Energien im Bereich des Auflösungsvermögens der Detektoren liegen.

Neben den Singles wurden elf korrelierte Mutter-Tochter-Zerfälle von $^{262}\text{Ha} / ^{258}\text{Lr}$ beobachtet. Die mittleren Halbwertszeiten der einzelnen Komponenten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Berechnung erfolgte nach [Scm 84] unter Verwendung von Poisson-Statistik.

Da die Zeit zwischen Bestrahlungsende und Meßbeginn lang genug war zum Erreichen eines transienten Gleichgewichts zwischen Ha und Lr, erscheinen die Singles vom Lr mit der Halbwertszeit der Mutter, so daß praktisch alle Ereignisse zwischen 8.4 und 8.735 MeV zusammengefaßt werden können. Man erhält dann auf der Basis von 49 unkorrelierten Ereignissen eine mittlere Halbwertszeit von $43.3^{+7.2}_{-5.4}$ s. Nimmt man dagegen nur die Singles aus Run K, so kommt man auf eine mittlere Halbwertszeit von $34.5^{+9.6}_{-6.2}$ s, dieser Wert stimmt gut mit dem Literaturwert von 34 ± 3 s [Ell 81] überein.

Es scheint also in den Singles der DIBC- und/oder TiOA-Chemie eine zusätzliche Komponente verborgen zu sein. Betrachtet man die Halbwertszeiten der verschiedenen Ereignistypen aus der Tabelle, so liegt die Vermutung nahe, daß sich unter den Ereignissen oberhalb von 8.675 MeV eine Kontamination verbirgt, da deren mittlere Halbwertszeit

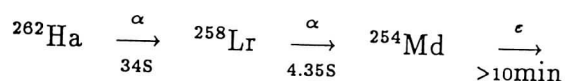
#	$E_\alpha(\text{Mutter})$ [MeV]	$t(\text{Mutter})$ [s]	$E_\alpha(\text{Tochter})$ [MeV]	$t(\text{Tochter})$ [s]
1	8.706	49.90	8.674	2.63
2	8.582	7.80	8.666	3.07
3	8.670	85.58	8.560	13.45
4	8.431	36.82	8.643	0.75
5	8.469	60.58	8.536	23.25 *
6	8.483	18.05	8.650	0.63
7	8.563	37.68	8.682	4.67
8	8.477	59.73	8.570	9.40
9	8.511	29.28	8.638	0.78
10	8.623	22.83	8.588	3.30
11	8.454	64.07	8.648	16.51

Tabelle 22: Liste der korrelierten Mutter-Tochter-Zerfälle. $t(\text{Mutter})$ ist die Zeit seit Meßbeginn, $t(\text{Tochter})$ die Zeitdifferenz zwischen Mutter und Tochter. Die im Vergleich zur Halbwertszeit des ^{258}Lr sehr lange Korrelationszeit von Paar # 5 deutet darauf hin, daß es sich hier um eine zufällige Korrelation handelt.

rund doppelt so hoch ist wie die der anderen. Diese Vermutung wird dadurch erhärtet, daß die mittlere Halbwertszeit aller Singles mit $8.4 \leq E_\alpha \leq 8.675\text{MeV}$ mit $38.6_{-5.3}^{+7.4}\text{s}$ im Rahmen des Fehlers ebenfalls mit dem Literaturwert kompatibel ist. Ein weiterer Hinweis ist die Tatsache, daß in Run K nur wenige Ereignisse oberhalb von 8.675MeV auftauchen (1 korr. Tochter, 1 Single), während es in den anderen Runs deutlich mehr sind (1 korr. Mutter, 9 Singles). Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß in den DIBC- und/oder TiOA-runs nicht alles Polonium abgetrennt wurde.

5.5.2 Korrelierte Paare

Es wurden elf Paare von korrelierten α -Ereignissen beobachtet, die man auf die Zerfallssequenz



zurückführen kann. Neun dieser Mutter-Tochter-Zerfallssequenzen traten in Run K (α -HIB-Chemie) auf. In Tabelle 22 sind die einzelnen Ereignisse mit ihren Energien und Lebenszeiten zusammengefaßt.

Die 11 Korrelationen wurden in 2049 Trennungen beobachtet. Dabei ist für die statistische Analyse zu berücksichtigen, daß in 705 Versuchen zwei Fraktionen betrachtet wurden,

was die Anzahl der Meßintervalle auf 2754 erhöht. Geht man von 80 beobachteten α -Ereignissen aus, so müssen hiervon zwei abgezogen werden, deren Lebensdauern zu lang sind (710.68 und 416.35 s). Von den restlichen 78 Zerfällen müssen fünf mit Energien unter 8.40 MeV dem ^{263}Ha zugeordnet werden, dazu kommen rein rechnerisch noch fünf Zerfälle von dessen Tochter ^{259}Lr . Es bleiben also 68 Zerfälle von ^{262}Ha und ^{258}Lr . Nimmt man an, daß bei Meßbeginn ein transientes Gleichgewicht vorliegt, erhält man über die Beziehung

$$A_d = \frac{\lambda_d}{\lambda_d - \lambda_m} A_m = 1.14 A_m$$

die Anzahl der Mutter- und Tochterereignisse. Im vorliegenden Fall können also 31.8 ± 5.6 Zerfälle der Mutter und 35.7 ± 6.0 der Tochter zugeordnet werden. Geht man von einer Detektorgeometrie von 35% von 4π aus, so erwartet man $K_T = 11.1 \pm 2.0$ echte Mutter-Tochter-Korrelationen. Es wurde also der Zerfall von $N - K_T = 56.9 \pm 2.0$ Atomen beobachtet, die sich statistisch auf 2754 Meßintervalle verteilen. Mit Poisson-Statistik erhält man damit für die Anzahl zufälliger Korrelationen $K_R = 0.66 \pm 0.12$. Insgesamt kann man also mit 11.8 ± 2.1 korrelierten Paaren rechnen, dies stimmt gut mit den tatsächlich beobachteten 11 überein. Rechnet man die Zahl der zu erwartenden korrelierten Paare für Run K separat, so resultieren aus 41 - 4 Ereignissen und 9 beobachteten korrelierten α - α -Zerfallssequenzen in 525 Experimenten die folgenden Zahlen:

N	=	37
Mütter	=	17.3 ± 4.2
Töchter	=	19.7 ± 4.4
K_T	=	6.05 ± 1.45
$N - K_T$	=	31.0 ± 1.5
K_R	=	1.02 ± 0.25

Man erwartet also insgesamt 7.1 ± 1.7 korrelierte Ereignisse. Auch hier stimmt die tatsächlich beobachtete Anzahl von Ereignissen gut mit der Rechnung überein. Als Kandidat für die zufällige Korrelation kommt Paar Nr. 5 in Frage, vor allem wegen der für eine echte Korrelation viel zu langen Lebensdauer der Tochter. Die Energie des Tochterereignisses spricht für eine zufällige Korrelation zweier ^{262}Ha -Zerfälle, so daß dieses Paar nicht zur Berechnung der Halbwertszeiten mitbenutzt wurde. Die so ermittelten $4.2^{+2.3}_{-1.1}$ s stimmen im Rahmen des Fehlers gut mit dem von Gregorich et al. bestimmten Wert von $3.93^{+0.35}_{-0.31}$ s [Gre91] überein. Auch die Halbwertszeit der Mütter der korrelierten Paare stimmt gut mit dem Literaturwert von 34 ± 4 s [Ell81] überein.

Man kann die Energien der Mutter- und Tochterzerfälle in ein Korrelationsdiagramm eintragen, um herauszufinden, ob durch Übergänge aus der Mutter bestimmte Energieniveaus in der Tochter selektiv gespeist werden. Sowohl im Korrelationsdiagramm der 1990 beobachteten Paare (Abb. 37a) als auch in der Darstellung aller bisher beobachteten korrelierten Paare (Abb. 37b) sind zwar gewisse Häufungen zu erkennen, eindeutige Aussagen lassen sich auf dieser Basis aber nicht machen.

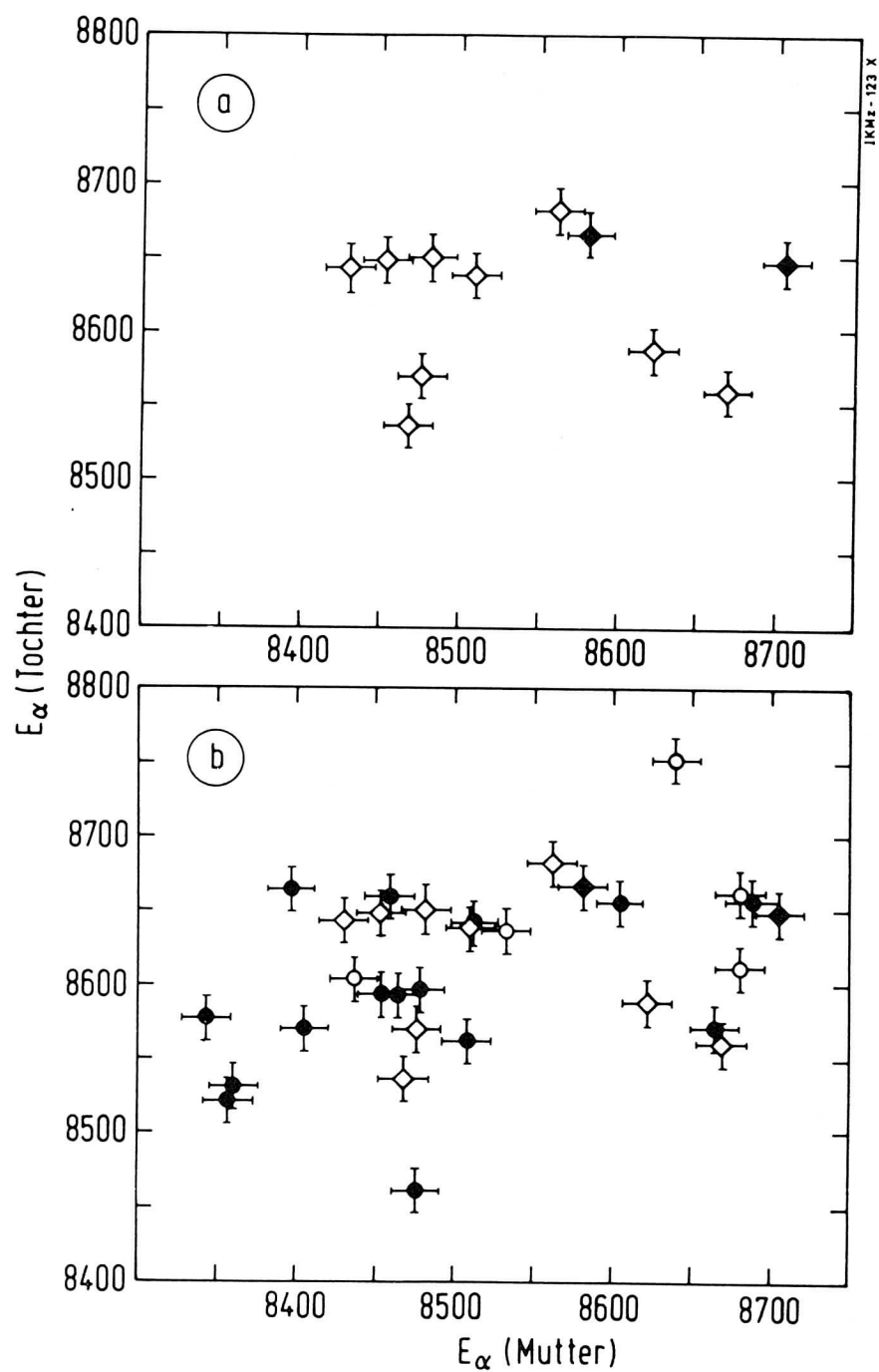


Abbildung 37: Korrelationsdiagramme a) der 1990 beobachteten und b) aller bisher beobachteten Mutter-Tochter-Zerfälle. \circ : Glaschemie 1987 [Gre 88], \bullet : TIOA-Chemie 1988 [Kra 89], \blacklozenge : TIOA-Chemie 1990 [Zim 92], \diamond : α -HIB-Chemie 1990 [Kra 91]

#	Run	Energie [MeV]	Zeit [s]	Bem.
1	B	8.50	??	„kurz“
2		8.48	??	„kurz“
3		8.512	1.35	
4	I	8.468	21.32	
5		8.490	42.25	
6	J	8.489	35.92	
7	K	8.483	18.05	m
8		8.477	59.73	m
9		8.469	6.06	m
10		8.473	416.35	
11		8.501	43.15	
12		8.511	29.28	m

Tabelle 23: *Energien und Lebensdauern der 1990 beobachteten α -Ereignisse um 8.49 MeV; die mit „m“ gekennzeichneten Ereignisse sind Mütter korrelierter Paare*

5.5.3 8.49MeV- α -Emitter

Bei der Analyse der α -Spektren von 1988 zeigten sich Hinweise auf die Existenz eines bisher unbekannten 8.49MeV- α -Emitters mit einer mittleren Lebensdauer der 15 beobachteten Ereignisse von 120s [Sce 89]. Diese Aktivität konnte nicht mit dem Zerfall von ^{262}Ha in Verbindung gebracht werden. Als Erklärung wurden verschiedene Quellen vorgeschlagen:

1. Ein Isomeres von ^{262}Ha oder ^{258}Lr , die beide u,u-Kerne sind.
2. Das damals noch unbekannte Isotop ^{263}Ha .
3. Ein bisher unbekanntes Isotop oder Isomer von Po oder Bi, die ja als Verunreinigung in den Spektren vorkommen.

Bei den Experimenten 1990 wurde das ^{263}Ha erstmals eindeutig nachgewiesen und näher untersucht [Kra 89], wobei sich herausstellte, daß es mit seiner α -Energie von 8.35MeV und einer Halbwertszeit von 27s *nicht* als Quelle für die 8.49MeV-Events in Frage kommt.

Geht man von einer α -Auflösung von rund 50 keV aus, so sollten die Ereignisse zwischen 8.465 und 8.515 MeV auftreten. In diesem Energiebereich wurden 1990 zwölf α -Zerfälle mit Lebensdauern zwischen 1.35 und 416.35 s beobachtet. Vier davon sind Mütter korrelierter Paare, können also eindeutig dem Zerfall von ^{262}Ha zugeordnet werden. Es verbleiben sechs Ereignisse plus zwei aus Run B, deren Lebensdauern nicht bekannt sind. Das ist erheblich weniger als nach den Versuchen von 1988 zu erwarten gewesen wäre, wo in 1597 Versuchen 12 α -Ereignisse mit Energien um 8.49 MeV beobachtet wurden.

Aus den Zeiten der verbleibenden sechs Ereignisse ergibt sich eine mittlere Lebensdauer $\bar{\tau}_m = 93.4\text{s}$. Die zugehörige Halbwertszeit wäre dann $64.7^{+52.4}_{-20.0}\text{s}$. Diese Rechnung gilt aber

nur für eine statistische Verteilung der Ereignisse über das Meßintervall, außerdem sollten dann alle Meßintervalle gleich lang sein, was nicht der Fall ist. Darüberhinaus kommen eigentlich noch die beiden Ereignisse aus Run B mit „kurzer“ Lebensdauer dazu. Es ist anzunehmen, daß die dazugehörenden Zeiten unter einer Minute liegen, so daß insgesamt nur ein einziges Ereignis mit einer deutlich erhöhten Lebensdauer übrigbleibt. Ermittelt man die mittlere Lebensdauer ohne diesen Wert (416.35 s), so erhält man $\overline{\tau_m} = 28.8$ s und eine Halbwertszeit von 20^{+16}_{-6} s. Diese Werte sind im Rahmen der Statistik mit der Halbwertszeit von $^{262,263}\text{Ha}$, 34 ± 4 s, aber nicht mit den 1988 ermittelten Werten für mittlere Lebensdauer und Halbwertszeit des 8.49 MeV- α -Emitters zu vereinbaren.

Wenn man die α -Spektren der bisher durchgeführten Versuche betrachtet, so ist nur bei den Experimenten von 1988 eine signifikante Struktur um 8.49 MeV zu erkennen. Dieses Signal geht im Summenspektrum (Abb. 38d) völlig im 8.45 MeV-Peak des $^{262}\text{Ha}/^{259}\text{Lr}$ auf.

Ob die 1988 beobachtete Gruppe von α -Ereignissen auf die Existenz eines bislang unbekannten α -Strahlers zurückzuführen ist oder nur durch statistische Fluktuationen zustande kam, kann ohne weitere Experimente nicht entschieden werden.

5.5.4 Spaltungen bei 99 MeV

Neben den bereits diskutierten α -Ereignissen bei 99 MeV Projektilenergie wurden insgesamt 56 Spaltereignisse mit Energien über 50 MeV und Lebenszeiten unter 240 s beobachtet. Hiervon muß der durch Fermium induzierte Spaltuntergrund abgezogen werden. Um diesen Untergrund zu ermitteln, gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Aus der Anzahl der Fermiumereignisse in den α -Spektren mit Hilfe der bekannten Bildungsquerschnitte und Verzweungsverhältnisse für die in Frage kommenden Isotope.
- Durch Zerfallsanalyse der Spaltereignisse, wobei möglichst lange Meßzeiten von Vorteil sind.
- Aus dem Verhältnis α :sf in den Spektren der Direktcatches.

Von diesen drei Verfahren konnten nur die ersten beiden angewandt werden, da die RAGS-Daten der Direktcatches und Yield Checks nicht zur Verfügung standen.

Eine grobe Abschätzung mit Hilfe der Querschnitte und Verzweungsverhältnisse liefert die Zahl von 6.3 durch Fm induzierte Spaltungen. Diesen Wert kann man allerdings nur als obere Grenze auffassen, da Bildung und Zerfall in Abhängigkeit von der Halbwertszeit nicht berücksichtigt wurden. Rechnet man diese mit ein, so erhält man unterschiedliche Ergebnisse in Abhängigkeit der Dauer von Bestrahlungs- und Meßzeiten, die bei allen Proben gleich sein müßten. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr variieren insbesondere die Meßzeiten über einen weiten Bereich.

Zuverlässigere Werte erhält man mit Hilfe der Zerfallsanalyse der beobachteten Spaltereignisse. Die Meßzeiten sind etwas unterschiedlich, abhängig davon, ob eine oder zwei Fraktionen gemessen wurden. In Run K stand ein Detektor mehr zur Verfügung, außerdem war die Chemie deutlich schneller, so daß längere Meßzeiten resultieren.

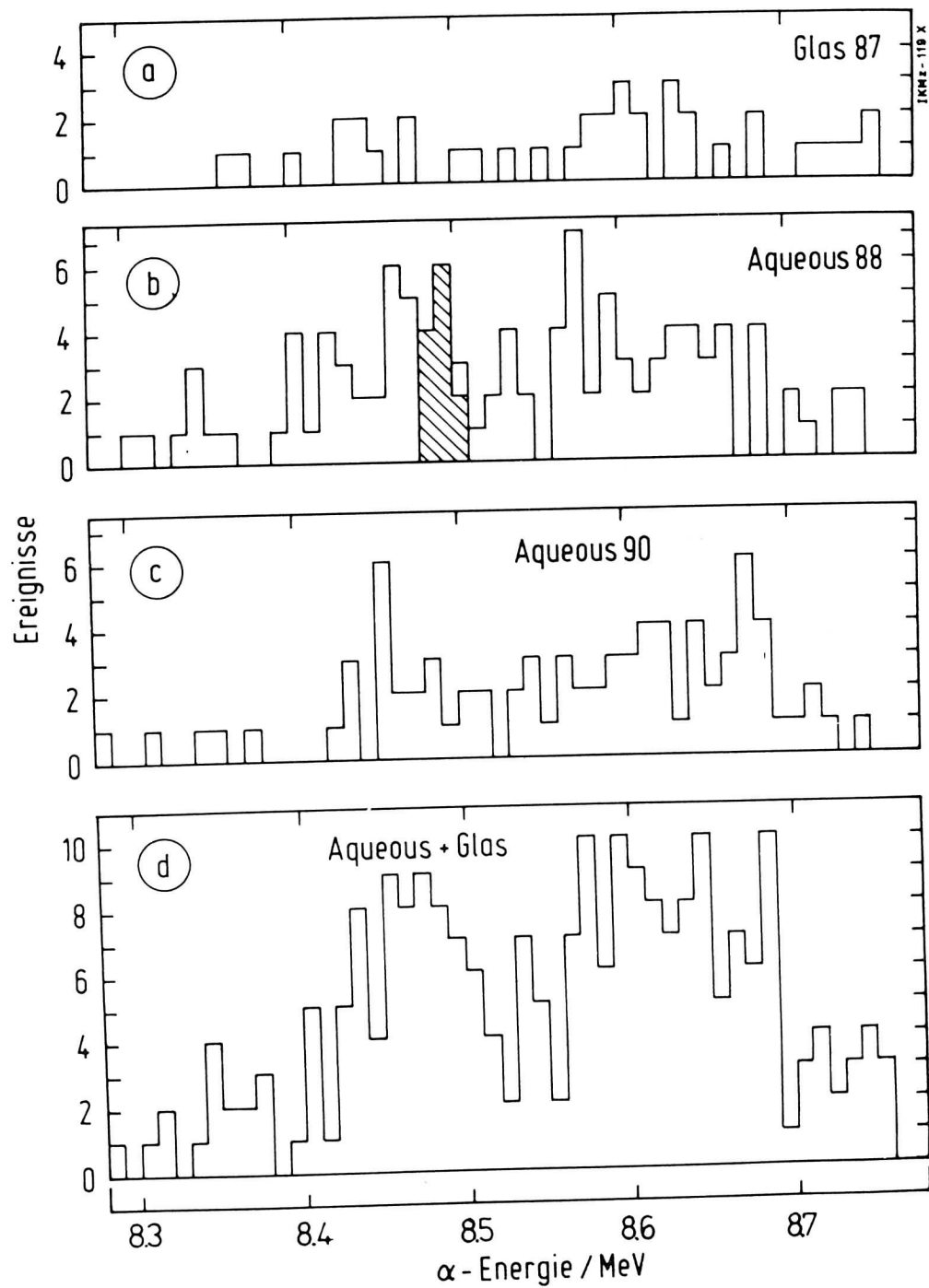


Abbildung 38: Summenspektrum aller α -Ereignisse zwischen 8.3 und 8.75 MeV. a) Glas-chemie '87; b) TiOA '88; c) wässrige Chemie '90; d) $\Sigma a-c$

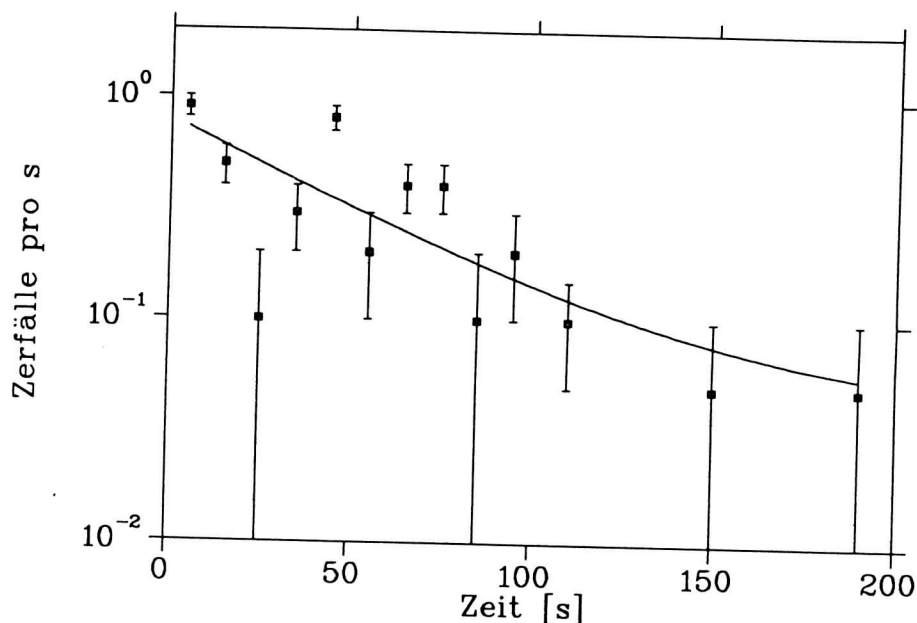


Abbildung 39: Zerfallskurve der Spontanspaltungen 1990. Der Fit erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit festen Halbwertszeiten.

Es wurde ein Zwei-Komponenten-Fit mit festen Halbwertszeiten für die verschiedenen Chemieruns durchgeführt. Dabei wurde $t_{01} = 35\text{s}$ ($\hat{=}$ Ha) und $t_{02} = 9500\text{s}$ ($\hat{=}$ ^{256}Fm) gesetzt. Für A_{01} und A_{02} wurden als Startwerte 0.2s^{-1} bzw. 0.01s^{-1} eingesetzt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt, das Ergebnis des Fits für alle Runs zeigt Abb. 39. Die berechneten Anfangszählraten des Untergrundes sind kleiner als die Fehler der Anfangszählraten des Hahniums, somit ist der Spaltuntergrund mit Null kompatibel. Die angegebenen Grenzwerte „%Ugru“ stellen also ebenfalls einen oberen Grenzwert dar.

Chemie	Anzahl Exp.	Meßzeit	$A_{01}(\text{Ha}) [\text{s}^{-1}]$	$A_{02}(\text{Ugru}) [\text{s}^{-1}]$	% Ugru
DIBC	666	0 - 360s	0.15570 ± 0.063	0.00963 ± 0.0209	6.2%
DIBC ohne E	516	0 - 360s	0.12950 ± 0.054	-0.00256 ± 0.018	–
TiOA	1080	0 - 180s	0.29241 ± 0.0718	0.01431 ± 0.0304	4.9%
TiOA-Pa	536	0 - 190s	0.25754 ± 0.0669	-0.00280 ± 0.028	–
TiOA-Nb	541	0 - 180s	0.09519 ± 0.0738	0.02949 ± 0.0313	31.0% !!
α -HIB	515	0 - 400s	0.4711 ± 0.0803	0.00567 ± 0.0256	1.2%
alles	2065	0 - 200s	0.75347 ± 0.194	0.04036 ± 0.0756	5.4%

Der Wert von 5.4% Untergrund für die Summe über alle Trennungen bedeutet also, daß von den 56 beobachteten Spaltereignissen drei abzuziehen sind, da sie vom Untergrund

herrühren. Um den Spaltzweig von ^{262}Ha zu bestimmen, müssen ferner die Spaltungen abgezogen werden, die vom Zerfall von ^{263}Ha und dessen Tochter ^{259}Lr kommen. Deren Zahl muß rechnerisch ermittelt werden, da man die Herkunft von Spaltfragmenten nicht erkennen kann.

Die Halbwertszeit der Spalt Ereignisse stimmt mit $33.3^{+3.1}_{-3.9}\text{s}$ ($31.4^{+8.3}_{-5.4}\text{s}$ in Run K) im Rahmen des Fehlers mit dem Literaturwert überein.

Es bietet sich an, die 23 Spaltungen aus Run K näher zu betrachten. Der durch Fermium induzierte Untergrund ist hier extrem stark unterdrückt (1.2%), so daß nur 0.3 Spaltungen darauf zurückzuführen sind. Diese geringe Anzahl kann vernachlässigt werden. Dem Zerfall von ^{263}Ha sind zwei α -Ereignisse zuzuordnen, dazu kommen zwei weitere von der Tochter ^{259}Lr und für beide Isotope zusammen sechs bis sieben Spaltungen. Insgesamt ergibt sich mit den Daten aus Run K ein Spaltzweig für ^{262}Ha von 31.1% im Gegensatz zu den früher bestimmten 50%, da dort die gleichzeitige Bildung von ^{263}Ha nicht berücksichtigt werden konnte.

Mit einem Maximum-Likelihood-Fit erhält man eine Halbwertszeit von $32.0^{+6.9}_{-5.5}\text{s}$, dieser Wert ist ebenso wie der nach [Scm 84] berechnete mit dem Literaturwert kompatibel.

Eine Liste aller Spaltungen befindet sich im Anhang. Die Energiezuordnung basiert auf einer Eichung mit einer ^{252}Cf -Spaltquelle. Man erhält für ^{262}Ha eine mittlere kinetische Energie nach Neutronenabdampfung, $\langle \text{TKE} \rangle$, von 197.5 MeV [Zim 92].

5.5.5 Das neue Nuklid ^{263}Ha

In einem weiteren Run mit α -HIB-Chemie wurde die speziell für diesen Zweck entwickelte PIPS-Meßkammer bei 99 MeV Strahlenergie getestet. Leider stellte sich heraus, daß der Detektor den Anforderungen nicht entsprach und die Zähl ausbeute stark reduziert war. Aus diesem Grund mußte auf das konventionelle Verfahren der Probenpräparation durch Eindampfen und Abflammen auf einer Titanrunde zurückgegriffen werden, so daß rund vierzig Sekunden nach Bestrahlungsende mit der Messung begonnen werden konnte.

Besonderer, möglicherweise entscheidender Vorteil ist die hohe Selektivität, die sich in der Sauberkeit der abgetrennten Proben dokumentiert. Deren Gehalt an Kontaminationen ist gegenüber TiOA- oder DIBC-Chemie deutlich reduziert und insbesondere der durch Fermium induzierte Spaltuntergrund fällt kaum noch ins Gewicht. Desweiteren ist auch der Gehalt an Bismut und Polonium stark vermindert. Weiterer Vorteil ist die gegenüber der TiOA- und DIBC-Chemie deutlich verlängerte Meßzeit von über vierhundert Sekunden, die durch den früheren Meßbeginn ermöglicht wird.

Verdampfungsrechnungen mit Codes wie JORPL [Jorpl] oder HIVAP [Rei 92] ergeben übereinstimmend eine Energie von 93 MeV im Maximum der Anregungsfunktion der Reaktion $^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, 4n)^{263}\text{Ha}$. Als Beispiel ist das Ergebnis der Rechnung mit JORPL in Abb. 40 dargestellt.

Der Primärstrahl hatte in den ^{263}Ha -Produktionsruns eine Energie von 112 MeV. Nach Passieren eines Beryllium-Fensters (2.37 mg/cm^2), des Kühlgases ($0.38\text{ mg/cm}^2\text{ N}_2$) und des Targetbackings ($2.49\text{ mg/cm}^2\text{ Be}$) ergibt sich eine Einschußenergie von 93 MeV im Target, das zu diesem Zeitpunkt noch eine Dicke von $509\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ hatte. Der Strahlstrom betrug

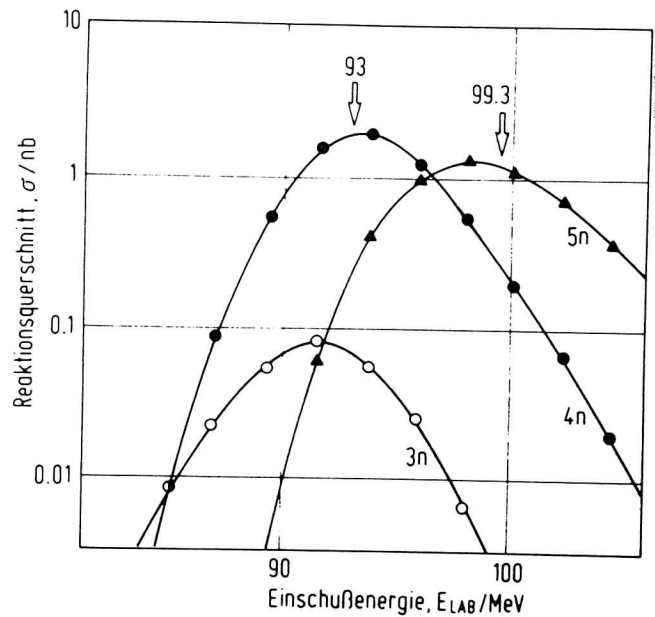


Abbildung 40: Anregungsfunktion für die Reaktion $^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, x\text{n})$, $x=3,4,5$, die zu $^{262,263,264}\text{Ha}$ führt.

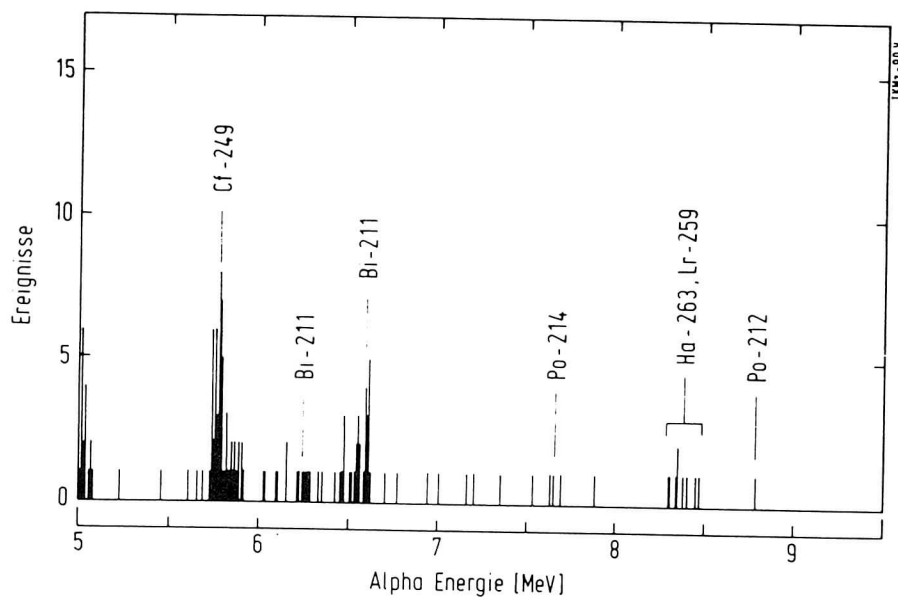


Abbildung 41: Summenspektrum der α -HIB-Versuche bei 99 MeV [Zim 92]

rund 0.5 Teilchen- μA . Der Transport der gebildeten Aktivität erfolgte über den schon beschriebenen He/KCl-Gasjet entweder direkt zum Magnetbandsystem der GC-Apparatur oder zur Abscheideposition in ARCA II.

Die chemische Trennung mit α -HIB lief genauso ab, wie im experimentellen Teil für die höhere Energie beschrieben, Meßbeginn war rund 40 s nach Bestrahlungsende, die Meßzeit betrug durchschnittlich 450 s.

Abb. 41 zeigt das α -Spektrum von 374 Einzelversuchen. Es wurden insgesamt neun α -Ereignisse zwischen 8.3 und 8.5 MeV und achtzehn Spaltungen registriert, die dem Zerfall des neuen Isotops zugeordnet werden können. Zwei der beobachteten α -Ereignisse waren

#	E_α [MeV]	Lebensdauer [s]	Zuordnung
1	8.323	0.90	^{263}Ha
2	8.369	7.95	^{263}Ha
3	8.414	4.62	^{259}Lr
4	8.463	34.67	^{259}Lr
5	8.318	17.50	^{263}Ha
6	8.484	63.20	^{259}Lr
7	8.358	66.88	^{263}Ha
8	8.395	39.15	$^{263}\text{Ha}^a$
9	8.366	16.85	$^{263}\text{Ha}^b$

Tabelle 24: Liste der bei 93 MeV Strahlenergie beobachteten α -Ereignisse mit Energien zwischen 8.3 und 8.5 MeV. ^a korreliert mit einem Spalt ereignis 6.00 s später; ^b: wie ^a, $\Delta t = 8.58$ s

mit Spaltungen korreliert. Eine Liste der α -Ereignisse findet sich in Tabelle 24.

Betrachtet man das Spektrum, so fällt zunächst auf, daß oberhalb von 8.5 MeV keine α -Ereignisse mehr auftauchen, die man dem Zerfall von $^{262}\text{Ha}/^{258}\text{Lr}$ zuordnen könnte. Dafür beobachtet man drei Ereignisse mit einer Energie von 8.445 ± 0.029 MeV, die dem Zerfall von ^{259}Lr , der α -Zerfallstochter von ^{263}Ha zugeschrieben werden können, in Übereinstimmung mit [Esk 71] und [Gre 91]. In [Gre 91] wird darüberhinaus erstmals von einem Spaltzweig im Zerfall von ^{259}Lr ($23 \pm 2\%$) berichtet, gleichzeitig wurde die Halbwertszeit neu bestimmt, sie beträgt $6.36^{+0.46}_{-0.42}$ s.

Die verbleibenden sechs α -Ereignisse mit einer mittleren Energie von 8.355 ± 0.027 MeV können dem Zerfall von ^{263}Ha zugeordnet werden. Die beiden Alpha-Spalt-Korrelationen haben Lebensdauern, die mit der Halbwertszeit von ^{259}Lr in Einklang stehen. Nimmt man die Zeiten aller α -Ereignisse, so erhält man nach der Maximum-Likelihood-Methode [Gre 90] eine Halbwertszeit von $19.5^{+10.8}_{-6.0}$ s, für die achtzehn Spaltungen resultieren $33.6^{+13.0}_{-8.7}$ s. Gleichzeitig wurde bei den Direktcatchversuchen mit dem Bandsystem der Gaschemieapparatur eine Spaltaktivität mit einer Halbwertszeit von 27^{+14}_{-8} s gefunden. Alle diese Werte stimmen im Rahmen des Fehlers miteinander überein, ebenso wie das Ergebnis eines Zweikomponentenfits an α -Ereignisse und Spaltungen aus der α -HIB-Chemie, wobei ein langlebiger Untergrund zugelassen wurde. Hierbei resultierte eine Halbwertszeit von $26.9^{+10.1}_{-6.4}$ s.

Die Zuordnung der α -Ereignisse und Spaltungen wurde durch statistische Tests mit Monte-Carlo-Simulationen überprüft. Um die Größe des Spaltzweigs und die Zahl der vor den Detektor gebrachten Atome von ^{263}Ha zu ermitteln, wurde ein iteratives Verfahren angewandt. Diese Berechnungen wurden, wie auch die Monte-Carlo-Simulationen und alle Maximum-Likelihood-Fits von Dr. Ken E. Gregorich am LBL, Berkeley, durchgeführt, die Ergebnisse sollen hier nur kurz zusammengefaßt werden. Für die Anzahl an ^{263}Ha -Atomen resultierte ein Wert von $34.4^{+8.7}_{-7.4}$, der Spaltzweig beträgt $57^{+13}_{-15}\%$. Diese Daten wurden in

weiteren Monte-Carlo-Simulationen getestet, dazu werden die 34 Atome von ^{263}Ha zufällig auf die Ereignistypen aus Tabelle 25 verteilt. Daneben muß man die 4,52 Lawrenciumatome berücksichtigen, die aus Hahnium während der Probenpräparation entstanden sind. Sie werden analog dazu auf die Ereignistypen 8 - 10 verteilt. Insgesamt ergaben die statistischen Tests, daß die Zuordnung der beobachteten Ereignisse zum $^{263}\text{Ha}/^{259}\text{Lr}$ plausibel ist. Auch die Tatsache, daß leider keine α - α -Korrelationen beobachtet wurden, ist mit der Statistik vereinbar.

Spezielle Nachweiswahrscheinlichkeiten für ^{263}Ha und ^{259}Lr		
1	nur α der Mutter	0.0856
2	α von Mutter <i>und</i> Tochter	0.0404
3	α der Mutter und Spaltung der Tochter	0.0246
4	kein Ereignis von Mutter oder Tochter	0.3299
5	nur α der Tochter	0.0750
6	nur Spaltung der Tochter	0.0456
7	Spaltung der Mutter	0.3990
8	Spaltung der vor Meßbeginn gebildeten Tochter	0.0217
9	α der vor Meßbeginn gebildeten Tochter	0.0357
10	kein Ereignis der vor Meßbeginn gebildeten Tochter	0.0755

Tabelle 25: Für die Monte-Carlo-Simulationen benutzte spezielle Nachweiswahrscheinlichkeiten. Diese ergeben sich aus den in Tabelle 12 aufgelisteten allgemeinen Nachweiswahrscheinlichkeiten sowie den Halbwertszeiten und Spaltzweigen von Mutter und Tochter.

Die mittlere totale kinetische Energie der beobachteten achtzehn Spaltungen beträgt 207 ± 7 MeV. Die Verteilung der Spaltprodukte ist symmetrisch mit einer Breite von rund 30 MeV.

5.5.6 Bildungsquerschnitte

... bei 93 MeV Aus der Abwesenheit von α -Ereignissen mit Energien über 8.5 MeV kann man nicht ohne weiteres schließen, daß das Paar $^{262}\text{Ha}/^{258}\text{Lr}$ bei dieser Energie nicht mehr gebildet wird. Null beobachtete Ereignisse sind bei einem Vertrauensbereich von 95% mit bis zu drei tatsächlichen Ereignissen kompatibel, daraus resultiert ein Grenzüberschnitt von ≤ 1.3 nb für ^{262}Ha .

Aus der Zahl der beobachteten Ereignisse von ^{263}Ha , dem ^{249}Bk -Gehalt des Targets, Jetausbeute, chemischer Ausbeute und Nachweiswahrscheinlichkeit resultiert ein Bildungsquerschnitt von 10 ± 6 nb für ^{263}Ha . Hauptfehlerquelle ist die stark schwankende Jetausbeute während des Experiments. Mit diesem Wert stimmt der in den Direktcatchversuchen mit dem Bandsystem der Gaschemieapparatur ermittelte Querschnitt für die Spaltaktivität von 5.5 ± 2.5 nb bei einem Spaltzweig von 57% gut überein.

... bei 99 MeV Aus den Ergebnissen der Versuche bei 93 MeV wird klar, daß der früher bestimmte Querschnitt für die Produktion von ^{262}Ha bei 99 MeV [Kra 89] revidiert werden muß. Sowohl die Daten selbst als auch die Ergebnisse von Verdampfungsrechnungen machen deutlich, daß bei 99 MeV sowohl ^{262}Ha als auch ^{263}Ha gebildet werden. Damit muß auch das Verhältnis α -Zerfall zur Spaltung für ^{262}Ha neu bestimmt werden.

Zunächst wurde die Anzahl der ^{263}Ha -Ereignisse in den bei 99 MeV Projektilenergie gemessenen Spektren bestimmt und damit die zugehörige Zahl von ^{259}Lr -Zerfällen berechnet. Mit Hilfe der speziellen Nachweiswahrscheinlichkeiten aus Tabelle 25 ergibt sich dann die Anzahl der beobachteten Spaltungen, die auf $^{263}\text{Ha}/^{259}\text{Lr}$ zurückzuführen sind.

Fünf α 's von ^{263}Ha entsprechen fünf von ^{259}Lr , auf beide zusammen entfallen 18 Spaltungen. Bei achtzig α -Ereignissen und 53 Spaltungen (nach Abzug des Untergrundes), die bei 99 MeV Strahlenergie insgesamt registriert wurden, bleiben also 70 α - und 35 Spaltereignisse, die man für den 5n-Kanal in Rechnung stellen muß. Damit resultiert ein Spaltzweig von 33.3% für ^{263}Ha . (In Abschnitt 5.5.5 wurden nur die allgemeinen Nachweiswahrscheinlichkeiten berücksichtigt, deshalb ergeben sich dort etwas andere Zahlen.)

Die Querschnitte wurden auf der Basis des in Run K gewonnenen Datensatzes berechnet, da hier die beste und sauberste Trennung erzielt werden konnte. Man erhält damit für ^{262}Ha einen Bildungsquerschnitt von $5.3 \pm 2.8 \text{ nb}$ und für ^{263}Ha einen von $1.6 \pm 1.0 \text{ nb}$ [Scä 92]. Die Summe dieser beiden Werte stimmt im Rahmen des Fehlers mit dem früher bestimmten Wert von $8.3 \pm 2.4 \text{ nb}$ [Kra 89] überein, bei dessen Berechnung noch nicht mit dem gemeinsamen Entstehen zweier Isotope gerechnet werden konnte.

5.5.7 Zusammenfassung

Im Rahmen der 1990 durchgeführten Experimente gelang es erstmals, das bisher unbekannte Nuklid ^{263}Ha in chemisch isolierten Proben nachzuweisen und seine Zerfalleigenschaften näher zu untersuchen. Es zerfällt unter Emission von α -Partikeln und durch Spontanspaltung mit einer Halbwertszeit von $26.9^{+10.1}_{-6.4} \text{ s}$. Der Spaltzweig beträgt $57^{+13}_{-15}\%$. Das Energiespektrum der gemessenen Spaltprodukte deutet eine symmetrische Massenverteilung an, die mittlere totale kinetische Energie liegt bei 207 MeV. Endgültige Aussagen sind hierzu jedoch nicht möglich, da keine koinzidenten Spaltfragmente gemessen werden konnten. Weiterhin kann ein Zerfall durch Elektroneneinfang nicht ausgeschlossen werden. Die beobachteten α -Spalt-Korrelationen waren der Anlaß zur Suche nach einem Spaltzweig der Tochter ^{259}Lr in den Daten eines vorangehenden Experiments, der auch gefunden wurde [Gre 91]. Der Bildungsquerschnitt für ^{263}Ha in der Reaktion $^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, 4n)$ beträgt $10 \pm 6 \text{ nb}$ bei 93 MeV Strahlenergie und $1.6 \pm 1.0 \text{ nb}$ bei 99 MeV.

Die Bildung von ^{263}Ha bei 99 MeV machte es notwendig, den Bildungsquerschnitt für die Produktion von ^{262}Ha bei dieser Energie zu revidieren, er beträgt $5.3 \pm 2.8 \text{ nb}$. Bei der niedrigen Energie von 93 MeV kann für die Reaktion $^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, 5n)$ nur ein Grenzquerschnitt von $\leq 1.3 \text{ nb}$ angegeben werden.

Da ein Teil der bei 99 MeV Strahlenergie beobachteten Spaltungen dem Zerfall von ^{263}Ha und seiner Tochter ^{259}Lr zugeordnet werden muß, war es erforderlich, auch den Spaltzweig von ^{262}Ha neu zu berechnen, er reduzierte sich auf einen Wert von rund 33%.

Die mittlere kinetische Energie der Spaltfragmente des ^{262}Ha beträgt 197.5 MeV. Hierbei ist allerdings zu beachten daß neben ^{262}Ha auch die Nuklide ^{263}Ha und ^{259}Lr zu den Spaltungen beitragen. Ferner kann auch im Falle des ^{262}Ha ein Zerfall durch Elektroneneinfang nicht ausgeschlossen werden, so daß unter Umständen auch ^{262}Rf , das mit einer Halbwertszeit von rund 50 ms spaltet, zum Spektrum beiträgt.

Betrachtet man die Zerfallseigenschaften des neuen Nuklids ^{263}Ha , so wird auch klar, warum die bisherigen Versuche, es herzustellen und nachzuweisen, scheinbar erfolglos geblieben sind: Die Halbwertszeit stimmt im Rahmen des Fehlers mit der des ^{262}Ha überein, so daß sich kein Hinweis auf einen weiteren bei 99 MeV gebildeten Spontanspalter ergab. Früher beobachtete α -Zerfälle mit Energien zwischen 8.3 und 8.4 MeV wurden mit nicht ideal gewichtslosen Proben begründet, so daß selbst korrelierte Paare mit vergleichsweise niedrigen Energien von Mutter und Tochter nicht auf ein neues Nuklid zurückgeführt wurden [Sce 89].

Die Frage nach der Herkunft des 1988 beobachteten α -Peaks bei 8.49 MeV läßt sich nicht abschließend beantworten, da die 1990 beobachteten Ereignisse im entsprechenden Energiebereich mit einer Ausnahme Lebensdauern besaßen, die mit der Halbwertszeit von ^{262}Ha konsistent sind. Zur endgültigen Klärung sind weitere Experimente erforderlich.

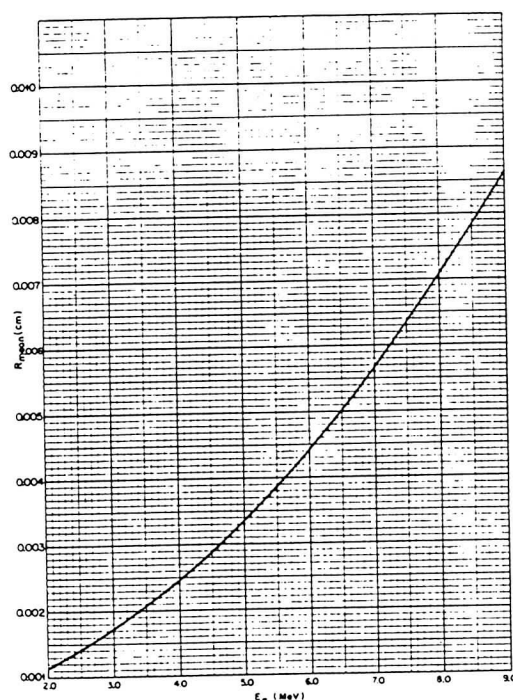


Abbildung 42: Reichweite von α -Partikeln in Wasser nach [Mar70]

6 α -Spektroskopie in Flüssigkeiten

6.1 Einleitung und Problemstellung

Bei Untersuchungen zur Chemie und Kernchemie der schwersten Elemente ergeben sich diverse Schwierigkeiten, die den experimentellen Zugang zu diesen Kernen limitieren. Einige davon sind in den vorangegangenen Kapiteln bereits angesprochen worden. Wegen der kurzen Halbwertszeiten der Kerne am Ende des Periodensystems ist es erforderlich, schnelle Verfahren zur Abtrennung und Probenpräparation einzusetzen. Mit speziellen HPLC-Techniken ist es möglich, chromatographische Trennungen innerhalb weniger Sekunden durchzuführen [Scä 92, Brü 92]. Problematisch ist dagegen die Probenherstellung, da zur α -Spektroskopie gewichtslose Meßpräparate erforderlich sind, um eine gute Energieauflösung zu gewährleisten. Eine Möglichkeit, diese Prozedur zu beschleunigen wäre, direkt im Eluat der chromatographischen Trennung zu messen. Hierzu kann man großflächige PIPS-Detektoren einsetzen, die seit einiger Zeit kommerziell erhältlich sind (CANBERRA SEMICONDUCTORS, Geel, Belgien). Diese Detektoren zeichnen sich durch eine große mechanische und chemische Stabilität der aktiven Oberfläche aus, so daß man sie direkt zum α - und β -Zählen in flüssigen Medien einsetzen kann [Bur 87]. Bei der Planung und Durchführung solcher Messungen sind einige Punkte zu beachten, die für das Gelingen entscheidend sind.

Bedingt durch die geringe Reichweite von α -Teilchen und Spaltprodukten in Wasser darf die Dicke des Flüssigkeitsfilms einige zehn Mikrometer nicht übersteigen, um eine vertretbare Energieauflösung zu gewährleisten. Gleichzeitig muß die Dicke der Flüssigkeitsschicht über die gesamte Fläche so gleichmäßig wie möglich sein, was hohe Ansprüche an die Maßhaltigkeit der benutzten Einzelteile stellt.

Der ursprüngliche Plan, ungefaßte Detektoren zu verwenden, wurde bald aufgegeben, weil die Schwierigkeiten bei der elektrischen Kontaktierung und die mechanische Empfindlichkeit des aufgedampften Aluminiumrings zu einer hohen Ausfallrate führten [Hab 89a]. Stattdessen wurden fertig montierte Detektoren aus dem CANBERRA-Lieferprogramm verwendet, wobei die Meßzelle quasi um das Detektorgehäuse „herumkonstruiert“ wurde.

Im Folgenden werden zunächst einige Vorversuche beschrieben, anschließend wird ausführlich auf Konstruktion und Bau der Meßzelle eingegangen und zum Schluß werden die ersten Ergebnisse mit dem an ARCA II gekoppelten System vorgestellt.

6.2 Vorversuche

Im Rahmen dieser Tests, die zunächst an einem einfachen Modell durchgeführt wurden, sollte eine Reihe von Fragen geklärt werden, die für die Konzeption der Meßzelle von Bedeutung waren. In diesem Zusammenhang sind insbesondere das Füllen und Entleeren der Meßzelle, die Einstellung der Schichtdicke sowie die Abdichtung des daraus resultierenden Volumens von Bedeutung. Ausgangspunkt waren die in [Hab 89a] beschriebenen Versuche zum Bau einer Meßzelle zur Ankopplung an das Zentrifugensystem SISAK III [Per 89]. Hauptunterschied zwischen ARCA II und SISAK III ist die Arbeitsweise: Das Zentrifugensystem arbeitet vollkontinuierlich, so daß eine daran anzukoppelnde Meßzelle für den Durchflußbetrieb bei Flußraten zwischen fünf und zehn Millilitern pro Minute ausgelegt sein muß, während ARCA II im zyklischen Betrieb sammelt und trennt. Das bedeutet, daß eine Fraktion in die Kammer gepumpt, gemessen und dann durch die nächste Fraktion von der folgenden Trennung verdrängt wird. Die dabei auftretenden Flüsse liegen im Bereich von ein bis zwei Millilitern pro Minute.

Insgesamt ergeben sich folgende Forderungen an die Meßzelle:

- gleichmäßige Schichtdicke
- reproduzierbare und genaue Abstandseinstellung
- geringe Totvolumina
- Lichtdichtigkeit
- Wasserdichtigkeit
- chemische Resistenz gegen die benutzten Lösungen
- Reproduzierbares Verhalten beim Fraktionswechsel:
vollständige Verdrängung ohne Vermischung

6.2.1 Füllen und Entleeren der Meßzelle

Für diese Versuche wurde zunächst eine einfache Modellzelle aus Plexiglas gebaut, die in Abbildung 43 gezeigt ist. Sie besteht aus zwei polierten Plexiglasscheiben, die durch sechs Schrauben miteinander verbunden sind. Als Abstandshalter dient ein Ring aus Titanfolie von 25 μm Stärke. Kupfer ist für diesen Zweck nicht geeignet, weil es zu weich ist.

Im Unterteil ist eine Nut eingestochen, in der ein O-Ring liegt. Dieser hat die Aufgabe, das durch die Titanfolie definierte Volumen abzudichten. Dazu wurden zwei verschiedene Oberteile gefertigt:

- a) mit Zu- und Ablauf an einander gegenüberliegenden Seiten
- b) mit zentralem Zulauf und sechs kreisförmig angeordnete Ablauföffnungen am Rand.

Zu- und Ablauf erfolgten durch Kunststoffschläuche, die über Standard HPLC-Fittings (LATEK, Heidelberg) mit der Meßzelle und untereinander verbunden sind. Die „aktive Fläche“ ist durch den O-Ring begrenzt, sie hat einen Durchmesser von 60 mm, bei einer Schichtdicke von 25 μm resultiert daraus ein Volumen von 70.7 μl . Zunächst wurde mit dem Oberteil a das Füll- und Entleerverhalten untersucht. Dahinter stand die Idee, mehrere Meßzellen hintereinander zu schalten, um die Lösung quasi von einer in die nächste zu

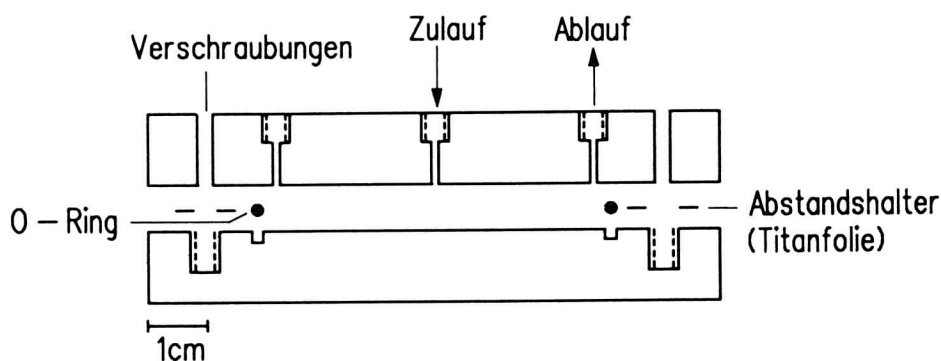


Abbildung 43: Aufbau der Modellzelle zur Untersuchung des Füllverhaltens

schieben und so längere Meßzeiten zu erhalten. Das Ergebnis ist in Abbildung 44a und b gezeigt. Zunächst wurde Wasser in die Meßzelle gepumpt, danach blaue Tinte. Dabei bildet sich recht schnell ein Kanal, der zeigt, daß das Wasser nicht vollständig verdrängt wird. Erst nach Zugabe von $200\ \mu\text{l}$, das ist fast das dreifache Zellenvolumen, ist das Wasser zum größten Teil durch Tinte ersetzt. Diese Art von Zu- und Ablauf ist also offensichtlich ungeeignet.

Mit dem zweiten Oberteil (zentraler Zulauf, sechs radial angeordnete Ablauföffnungen) wurden analoge Versuche gemacht. Dabei wurden verschiedenfarbige Lösungen benutzt, die mit Hilfe von Luer-Adaptern und Injektionsspritzen eingespeist wurden. Obwohl es beim Farbwechsel einige Probleme mit Luftblasen gab, sahen die Ergebnisse recht vielversprechend aus, wie Abbildung 44c und d zeigt. Versuche, die Meßzelle durch Anlegen von Vakuum leerzusaugen und die neuen Fraktionen jeweils in die leere Zelle einzufüllen schlugen dagegen fehl.

6.2.2 Einstellen der Schichtdicke

Es boten sich zunächst verschiedene Konzepte für das Einstellen der Schichtdicke an, die jedoch nur zum Teil geeignet sind, die hohen Anforderungen an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Abstandseinstellung zu erfüllen. Die „einfachste“ Lösung wäre es, die Teile der Meßzelle so genau zu arbeiten, daß beim Zusammenbau „auf Anschlag“ ein genau definierter Spalt zwischen Detektoroberfläche und Oberteil bleibt. Die mit den gängigen Bearbeitungstechniken erreichbaren Genauigkeiten sind $\pm 0.01\text{ mm}$ beim Drehen und $\pm 0.005\text{ mm}$ beim Schleifen, wobei Letzteres nicht im Hause durchgeführt werden kann. Außerdem sind die Toleranzen dann immer noch zu groß.

Da ein einstellbarer und meßbarer Abstand wünschenswert erschien, um das Zellenvolu-

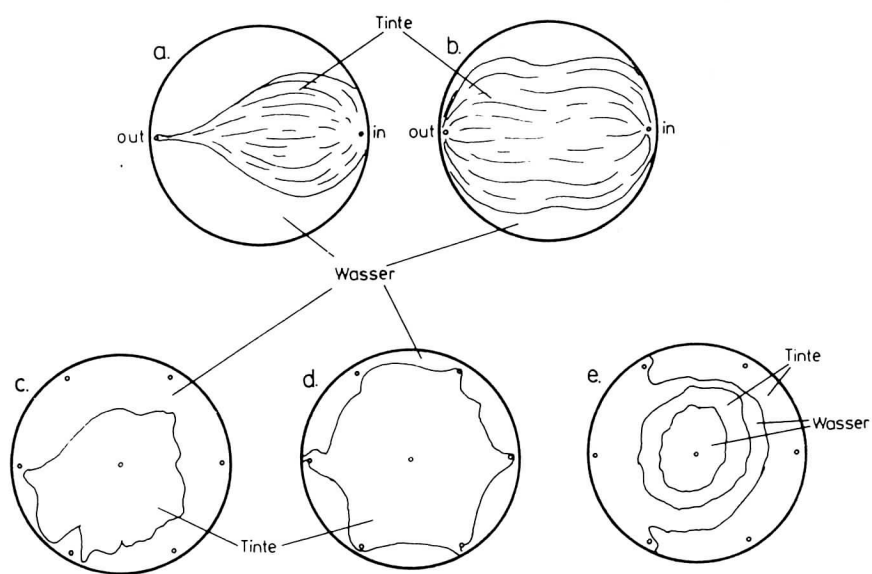


Abbildung 44: Versuche zum Füllen und Entleeren der Meßzelle mit den beiden Oberteilen. a) Nach Einfüllen von etwa $80\mu\text{l}$ Tinte und b) nachdem $200\mu\text{l}$ durch die Modellzelle gepumpt wurden. c) Nach Zugabe von $50\mu\text{l}$ und d) nach Zugabe von $80\mu\text{l}$. e) Nach abwechselndem Einfüllen von jeweil $10\mu\text{l}$ Wasser und Tinte. Vor Beginn der Versuche war die Zelle jeweils mit Wasser gefüllt.

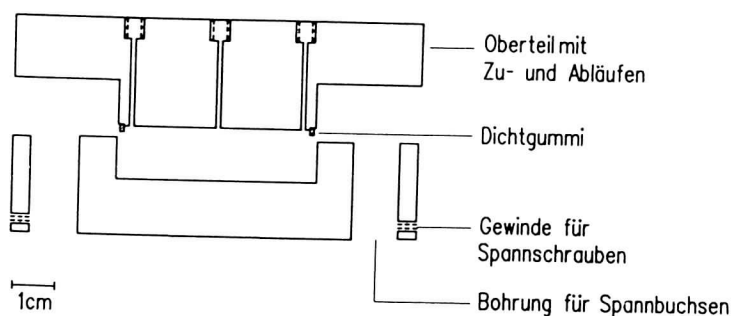


Abbildung 45: Aufbau der Modellzelle zum Testen der Abstandseinstellung.

men dem Elutionsvolumen von ARCA II anzupassen, mußte nach einer anderen Möglichkeit gesucht werden. Beim dritten Prototyp der in [Hab 89a] entwickelten Meßzelle für SISAK III erfolgte die Abstandseinstellung und Messung mit Hilfe von Mikrometerschrauben (Mauser), die das Gehäuse gegen einen Federdruck zusammenhalten [Hab 89b]. Dies ist nicht ganz unproblematisch, da die Genauigkeit von Mikrometerschrauben begrenzt ist ($\pm 4 \mu\text{m}$ Toleranz) und sie darüberhinaus nicht dafür ausgelegt sind, gegen äußere Kräfte zu arbeiten.

Als Alternative bot sich die Verwendung von induktiven Längenmeßtastern an, wie sie bei der Herstellung von Präzisionsbauteilen Verwendung finden. Die eigentliche Abstandseinstellung erfolgt dann über Feingewindeschrauben, die im Gehäuse integriert sind. Zum Messen wurden induktive Axialmeßtaster GT 21 (TESA, Renens/Schweiz) benutzt, die an ein digitales Anzeigegerät (Tesatronic TTD20) vom gleichen Hersteller angeschlossen waren. Mit den Tastern lassen sich Abstände von $\pm 2 \text{ mm}$ bei einer Genauigkeit von $0.01 \mu\text{m}$ messen. Das Anzeigegerät verfügt über zwei Meßbereiche ($2000 \pm 1 / 200 \pm 0.1 \mu\text{m}$). Die Abweichung beträgt 0.5% vom Maximalwert, die Nullpunktdrift liegt bei $\leq 0.06\%/^{\circ}\text{C}$. Somit ist eine hohe Genauigkeit gewährleistet. Das Anzeigegerät hat zwei Eingänge, wobei es möglich ist, zwei dort angeschlossene Taster getrennt abzulesen sowie Summe und Differenz der beiden Meßwerte anzuzeigen. Mit zwei Anzeigegeräten und vier Meßtastern kann man so den Abstand genau und reproduzierbar einstellen. Erste Tests mit einer Modellzelle aus Plexiglas (Abbildung 45) ergaben, daß dieses System im Prinzip brauchbar ist. Die Version mit vier Meßtastern und vier Einstellschrauben bewährte sich allerdings nicht, da beim Verdrehen einer Einstellschraube eine Änderung aller vier Abstände erfolgte, die Meßzelle verzog sich. Wesentlich besser funktionierte die Einstellung bei der Verwendung von drei Schrauben und drei Meßtastern. Hier war eine genaue und gleichmäßige Einstellung der gesamten Schichtdicke gewährleistet.

6.2.3 Abdichtung des aktiven Volumens

Die Abstandseinstellung durch einen dem Detektor gegenüberliegenden verschiebbaren Stempel ergibt ein zylinderförmiges Volumen, das durch die Lösung ausgefüllt wird. Die Abdichtung dieses Volumens erfolgt direkt auf der Detektorfläche. Dadurch hat die ein-

gefüllte Lösung keine Möglichkeit, durch Kapillarkräfte in Teile der Meßzelle zu wandern, wo sie zu Korrosion, Kontamination und ähnlichen Problemen führen kann. Da die Ablauföffnungen unmittelbar am Rand der resultierenden Fläche liegen, ist gewährleistet, daß beim Einfüllen der neuen Fraktion die vorhandene Flüssigkeit vollständig verdrängt wird. Weil das Dichtungsmaterial bei der Montage der Meßzelle und Einstellung der Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms zusammengedrückt wird, empfiehlt es sich, Gummidichtungen aus Plattenmaterial zu verwenden. O-Ringe liegen mit einer relativ kleinen Fläche auf und verursachen deshalb eine hohe Druckbelastung des Detektors. Darüberhinaus hatte sich bei den Versuchen mit der ersten Meßzelle gezeigt, daß die Lösungen in die für den O-Ring eingestochene Nut wandern und die Zelle nach einer gewissen Zeit undicht wird. Bei der Auswahl des Dichtungsmaterials müssen zwei Dinge beachtet werden:

- Es darf nicht zu hart sein, damit der Kraftaufwand beim Zusammendrücken zum Einstellen des Abstands und damit die mechanische Belastung für den Detektor nicht zu hoch ist.
- Es muß resistent gegen die benutzten Chemikalien sein.

Aus dem vielfältigen Angebot der Firma Karl Späh GmbH & Co.KG (Scheer) wurden zwei Qualitäten zu Testzwecken ausgewählt:

- VITON, auf Teflonbasis, ein relativ festes Material, das auch von CANBERRA bei der Montage wasserfester Detektoren benutzt wird und das sich durch hohe Chemikalienbeständigkeit auszeichnet
- SI 40 TR, ein transparenter Silikongummi, der eine geringere Chemikalienbeständigkeit hat, aber dafür erheblich weicher und flexibler ist

Den Silikondichtungen wurde der Vorzug gegenüber den VITON-Ringen gegeben, da sie sich bei Vorversuchen als ausreichend beständig gegenüber den verwendeten Lösungen erwiesen hatten und eine geringere mechanische Belastung für den Detektor darstellten.

6.3 Entwicklung einer Meßzelle auf der Basis fertig montierter PIPS-Detektoren

6.3.1 Prototyp für 450 mm²-SPD-Detektor

Ausgehend von den schlechten Erfahrungen, die im Hause bei der Verwendung ungefaßter Detektoren gemacht wurden und wegen der weitgehend ungeklärten Frage der elektrischen Kontaktierung wurde bei der Entwicklung einer Meßzelle von fertig montierten Detektoren aus dem CANBERRA-Lieferprogramm ausgegangen. Dabei wurde zunächst mit kleinformatigen Detektoren das Verfahren getestet. Zunächst kam ein 450 mm² großer PIPS aus der SPD-Serie zum Einsatz. Seine Abmessungen und Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt, der Aufbau der Meßzelle wird aus Abbildung 46 ersichtlich.

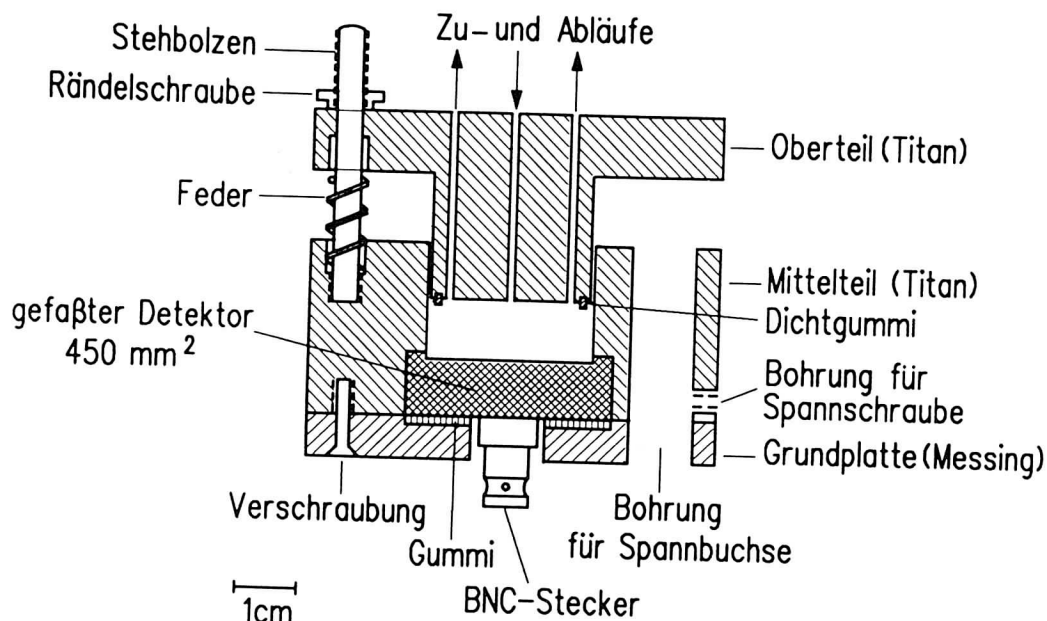


Abbildung 46: Aufbau der kleinen Meßzelle

Aktive Fläche	450 mm ²	„Depletion dephth“*	100 μm
Durchmesser akt. Fl.	23.9 mm	Betriebsspannung	+40 V
Gehäusedurchmesser	32.0 mm	Leckstrom	< 40 nA
Gehäusedicke	12.3 mm	α-Auflösung	< 25 keV FWHM

* „Depletion dephth“ ist die Dicke der an Ladungsträgern verarmten Schicht.

Die Teile, die mit der Lösung in Kontakt kommen (Oberteil, bei Leckagen auch das Mittelteil) sind aus Titan gefertigt. Der Detektor wird durch die Grundplatte aus Messing an seinem Platz gehalten. Dabei wird durch eine Gummischeibe verhindert, daß der Detektor bei zu großem Druck zerstört wird. Im Mittelteil sind die Einstellschrauben fest verankert, außerdem werden die Meßtaster durch Spannbuchsen aus Messing in das Gehäuse integriert.

Das Oberteil nimmt Zu- und Ablaufschläuche auf, es ist als beweglicher Stempel konstruiert, dessen Unterseite parallel zur Detektorfläche das Volumen, beziehungsweise die Schichtdicke, definiert. Die seitliche Begrenzung bildet ein Silikongummiring (21 × 23 mm, 1 mm dick). Um bei den ersten Versuchen den Detektor nicht zu beschädigen, wurde ein einfaches Modell benutzt: In einem Plexiglasblock, der die gleichen Abmessungen hatte wie das Detektorgehäuse lag ein „Dummy“, eine Siliciumscheibe mit den gleichen Abmessungen wie ein „echter“ Detektor.

Die Einstellung des Nullpunkts erfolgte zuerst ohne Dichtgummi nur gegen den Druck der in das Gehäuse integrierten Federn. Dabei war auf den letzten μm ein hoher Kraftaufwand zu spüren, der sich nicht nur durch die Federkraft erklären läßt. Wahrscheinlicher erschien es, daß die Gummiunterlage im Bereich der BNC-Buchse unter dem Detektorgehäuse

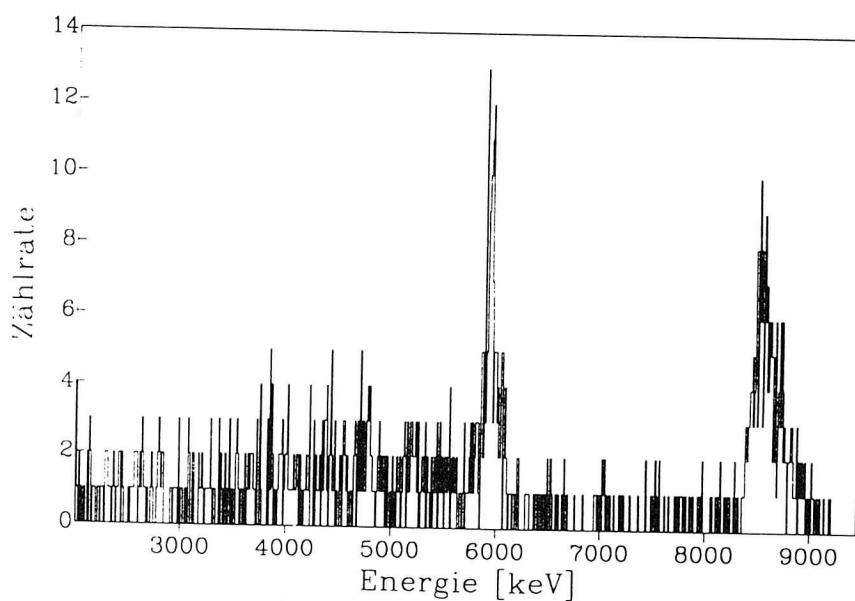
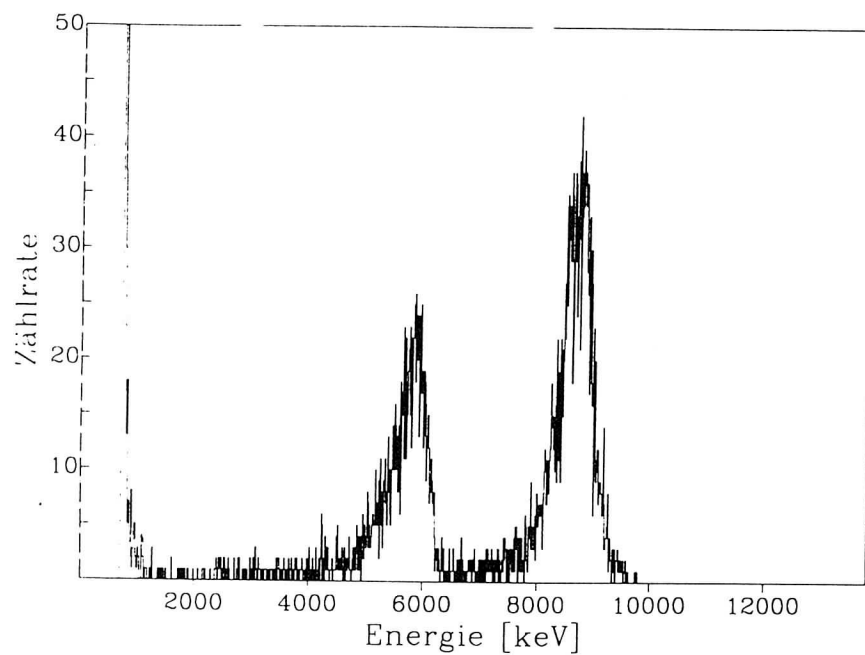


Abbildung 47: a) α -Spektrum von $^{212}\text{Bi/Po}$ in verdünnter HCl gemessen mit dem 450mm^2 großen Detektor bei einer Schichtdicke von $20\mu\text{m}$; Meßzeit 30 min. b) Untergrundspektrum der mit Wasser gefüllten Meßzelle nach der ersten Meßreihe mit $^{212}\text{Bi/Po}$. Die Meßzeit betrug 40 Stunden.

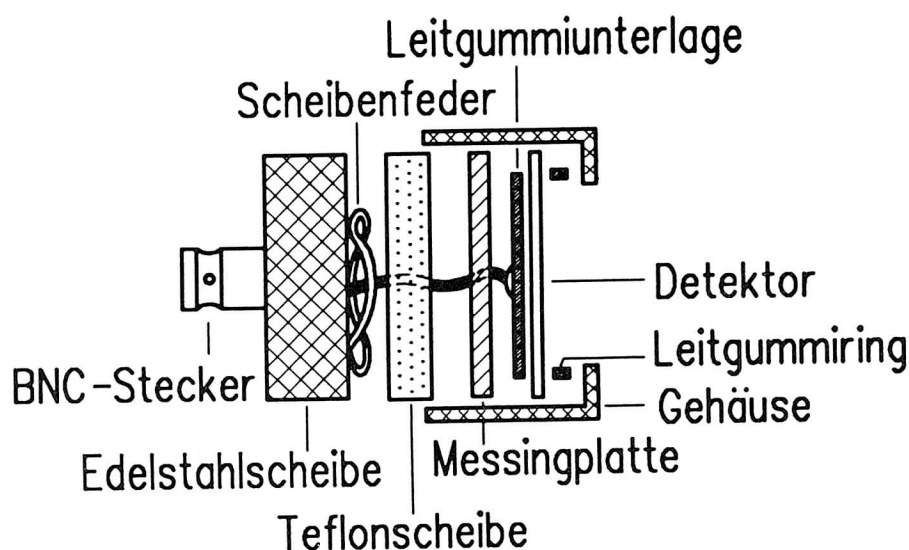


Abbildung 48: Explosionszeichnung des 450 mm^2 großen, montierten Detektors. Die Messingplatte und der BNC-Stecker sind durch einen eingelöteten Draht verbunden

Nun wurde die Dicke der Flüssigkeitsschicht schrittweise reduziert, wobei sich nichts an der Qualität des Spektrums änderte. Nach einer gewissen Zeit wurden negative Schichtstärken erreicht, was zunächst nicht ganz einzusehen war. Schließlich wurde die Meßzelle mit Wasser gespült und anschließend vierzig Stunden lang der Untergrund gemessen. Das resultierende Spektrum zeigt Abbildung 47b. Trotz der schlechten Statistik ist deutlich zu erkennen, daß sich die Auflösung verbessert hatte.

Eine zweite Meßreihe brachte keine anderen Ergebnisse, vielmehr traten plötzlich Signale mit ungewöhnlicher Peakform auf, gleichzeitig verschlechterte sich die Pulserauflösung dramatisch. Daraufhin wurde die Zelle demontiert und der Detektor wurde auf sichtbare Schäden untersucht. Dabei fiel auf, daß der Leitgummi stellenweise unter dem Gehäuse herausgekommen war. Eine Kontrollmessung eines α -Präparats im Vakuum ergab ein Energieauflösung von über 100 keV , der Leckstrom war auf über $7 \mu\text{A}$ gestiegen.

Da der Detektor offensichtlich massiv beschädigt war, wurde er ganz auseinandergenommen: Im Detektorgehäuse befindet sich eine Feder, welche die Komponenten daran hindert sich gegeneinander zu verschieben. Sobald der äußere Druck größer wird als die Federkraft, wird die Siliciumscheibe nach innen gedrückt, dabei kann der Leitgummi verrutschen. Dies muß im vorliegenden Fall geschehen sein, da der aufgedampfte Aluminiumkontakt an einigen Stellen regelrecht abradiert war. Dieser Detektortyp war mechanisch nicht belastbar und somit nicht für den Einsatz in dieser Meßkammer geeignet. Eine weitere potentielle Fehlerquelle ist der Leitgummiring, der wegen seiner schwammartigen Konsistenz, bei einer Leckage Teile der Lösung aufsaugen und sie ins Detektorinnere weitergeben kann. Dies führt dann zu Kurzschlüssen und Kontaminationen.

Das Ergebnis der ersten Versuche kann folgendermaßen zusammengefaßt werden: Die

entwickelte Meßzelle ist zur Messung von α -Partikeln aus dünnen Flüssigkeitsfilmen geeignet. Schwachpunkt der Konzeption scheint der Aufbau des Detektors zu sein, der den bei der Einstellung der Schichtstärken auftretenden Drücken nicht standhielt. Daraus ergeben sich die folgenden Anforderungen :

- Die Komponenten des Detektors dürfen sich bei den verwendeten Drücken nicht verformen lassen, gleichzeitig müssen Maßnahmen bei der Konstruktion der Meßzelle ergriffen werden, die einen zu großen Anpreßdruck verhindern.
- Der Leitgummiring sollte eine zusätzliche Dichtung haben, damit bei einer Leckage der Detektor nicht geschädigt wird.

Diese Forderungen scheint die CANBERRA Modellreihe ACR zu erfüllen. Diese Detektoren sind speziell für den Einsatz in aggressiven Medien konzipiert und können selbst in 70% HNO_3 oder konzentrierter Ammoniaklösung unbeschadet eingesetzt werden [Bur 87]. Die Druckfestigkeit liegt bei 1 kg/cm^2 . Die Abdichtung erfolgt über einen Vitonring, der den Leitgummi vor äußeren Einflüssen schützt.

6.3.3 Bestimmung des Anpreßdrucks

Der nächste Schritt bestand darin, die zum Zusammendrücken der Silikon-Gummidichtung erforderliche Kraft zu bestimmen. Dazu wurde an der kleinen Meßzelle die Stufe, auf welcher der Dichtgummi aufliegt, auf 0.75 mm abgedreht, so daß ein 1 mm dicker Gummi 0.25 mm übersteht. Dann wurde untersucht, bei welchem Anpreßdruck man eine einheitliche, $20 \mu\text{m}$ starke Schicht erhält. Mit den Maßen des Titanstempels errechnet sich ein Volumen von $7 \mu\text{l}$ für diese Schicht. Diese Menge Paraffinöl wurde auf einen Objektträger getropft, dann wurde das Kammeroberteil mit dem Dichtgummi aufgesetzt und so lange mit Gewichten beschwert, bis die Oberfläche gleichmäßig benetzt war. Der hierfür erforderliche Druck lag bei über 1.5 kg/cm^2 . Demzufolge müssen dickere Gummis verwendet werden, die bei gleichem Hub um einen geringeren Prozentsatz zusammengedrückt werden: Drückt man 0.2 mm Überstand auf Null zusammen, so sind das bei einem 1 mm starken Gummi 20%, bei 2 mm Dicke jedoch nur 10%. Versuche mit Gummis von 1, 1.5 und 2 mm Stärke ergaben bei einer Fläche von 346 mm^2 und einer verbleibenden Schichtdicke von $20 \mu\text{m}$ die folgenden Ergebnisse:

Dicke	Überstand	Anpreßdruck
1 mm	$150 \mu\text{m}$	900 g/cm^2
1.5 mm	$150 \mu\text{m}$	700 g/cm^2
2 mm	$150 \mu\text{m}$	550 g/cm^2

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, war der Anpreßdruck bei Gummidichtungen von 2 mm Stärke am geringsten, so daß bei den folgenden Meßzellen nur noch diese Stärke zum Einsatz kam.

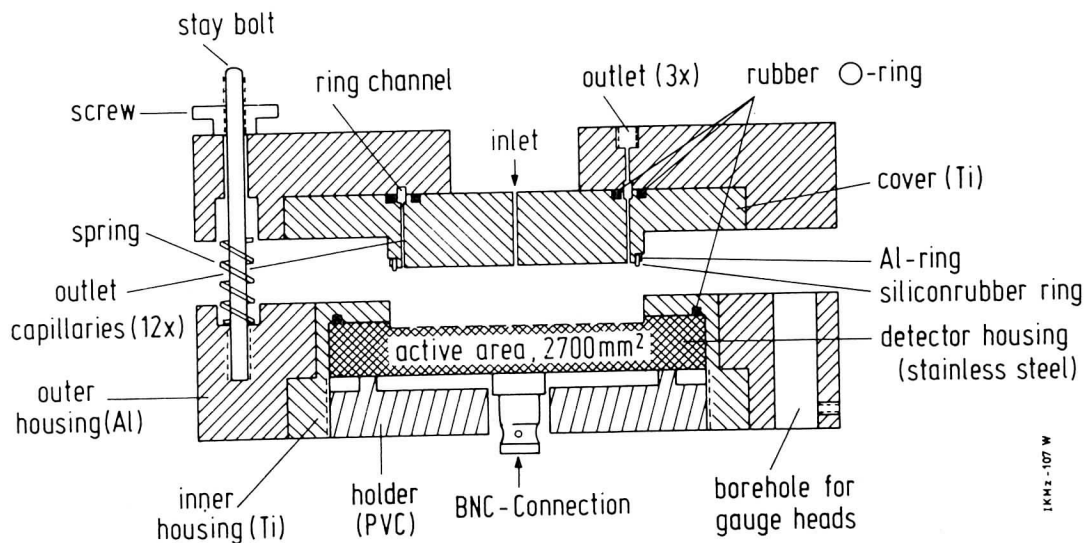


Abbildung 49: Aufbau der Meßzelle zur Verwendung von großflächigen PIPS-Detektoren vom Typ WP-2700.

6.3.4 Meßzelle für große Detektoren

In den endgültigen Aufbau der „großen“ Meßzelle flossen die bei den Vorversuchen gemachten Erfahrungen ein, weitere Verbesserungen ergaben sich dann im Betrieb, wie zum Beispiel die zusätzliche Abdichtung zum Detektorgehäuse und der Aluminiumring, der den Dichtgummi in seiner Position hält. Abbildung 49 zeigt ein Schnittbild des Gehäuses, das bei den Versuchen zur Chemie des Hahniums benutzt wurde. Der Austritt der Lösung über den Ringkanal im Oberteil ist vor allem aus Platzgründen gewählt, weil die Anzahl der Ablauföffnungen auf zwölf erhöht wurde.

Beim Bau von Mittel- und Oberteil der Meßkammer wurden Titan und Aluminium verwendet, wobei das Titan den Detektor umschließt, während die drei Meßtaster in das Aluminium integriert sind. Das Oberteil aus Titan ist in einen Deckel aus Plexiglas eingelassen. Diese Lösung wurde gewählt, um das Abflußverhalten im Ringkanal besser beobachten zu können. Von unten wird der Detektor schließlich durch ein PVC-Teil gehalten. Das ist notwendig, weil verschiedene Montageschrauben, auf die kein Druck ausgeübt werden darf, aus der Unterseite des Detektors herausragen. Um ein Verkratzen der Oberfläche des Detektors durch den Kontakt mit dem Titanstempel zu verhindern, wurde eine relative Nullpunkteinstellung mit Hilfe einer $23\text{ }\mu\text{m}$ dicken Mylarfolie vorgenommen.

Um den Leckstrom überwachen zu können, wurde bei den Versuchen mit den großen Detektoren eine Spannungsversorgung benutzt, die diese Größe permanent anzeigt (Dual HV-Supply 3122 D, CANBERRA).

Die in die große Zelle eingebauten Detektoren haben eine aktive Oberfläche von 2700 mm^2 . Sie sind in einem druckfesten Spezialgehäuse aus Edelstahl montiert. Die Spezifikationen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Aktive Fläche	2700 mm ²	Depletion depth	300 μ m
Durchmesser akt. Fl.	59 mm	Betriebsspannung	+50 V
Gehäusedurchmesser	90 mm	Leckstrom	< 300 nA
Gehäusedicke	15 mm	α -Auflösung	keine Angabe

Der Titanstempel des Gehäuses hat einen Durchmesser von 56 mm, das ergibt eine nutzbare Fläche von 2463 mm², mit einer Schichtdicke von 23 μ m resultiert daraus ein Volumen der Meßzelle von 56.6 μ l.

Um bei den Messungen die Lichtdichtigkeit zu gewährleisten, wurden die Plexiglasteile mit schwarzem Tesaband abgeklebt, die als Lichtleiter wirkenden transparenten Zu- und Ablaufschläuche wurden ebenfalls mit dem undurchsichtigen Klebeband umwickelt. Zum Schluß wurde der ganze Aufbau in ein schwarzes Tuch gehüllt. Ein mit der Kammer gemessenes Spektrum von ²¹²Bi/Po in 0.1 M HCl ist in Abb. 50 im folgenden Abschnitt zu sehen.

6.4 α -Messungen

6.4.1 Energieauflösung in Abhängigkeit vom Abstand

Bei den ersten Versuchen mit den großen Detektoren wurde ebenfalls ²¹²Bi /Po-Aktivität eingesetzt, die in verdünnter HCl gelöst war. Hierbei zeigte sich, daß der Leckstrom rapide ansteigt, sobald der Detektor mit Flüssigkeit in Kontakt kommt. Außerdem wirken die Kabel der Meßtaster in Verbindung mit dem Anzeigegerät wie Antennen und produzieren durch das Auffangen von Fremdsignalen Untergrund und als Folge davon eine schlechte Auflösung. Dies ließ sich durch Bestimmen der Halbwertsbreite des Pulssignals leicht belegen: Sie betrug 22 Kanäle, wenn das Anzeigegerät eingeschaltet war und ging beim Abschalten auf 19 Kanäle zurück. Zieht man dagegen die Kabel ganz heraus, geht die Breite auf 14 Kanäle zurück und das Rauschen am niederenergetischen Ende des Spektrums verschwindet fast völlig. Da andererseits die dauernde Messung des einmal eingestellten Abstandes nicht erforderlich ist, wurden die Kabel während der Messung jeweils vom Anzeigegerät getrennt. Durch diese Maßnahme verschwand das Rauschen nahezu vollständig, der Leckstrom konnte dagegen nicht beeinflußt werden, da bei den Betriebsbedingungen sogenannte Oberflächenleckagen durch Feuchtigkeit auf der Detektoroberfläche [Kno 79] nicht zu vermeiden sind. Feuchtigkeit im Innern des Detektors, zum Beispiel bei Leckagen oder bei hoher Luftfeuchtigkeit läßt sich durch Aufbewahren desselben im Vakuum relativ problemlos wieder entfernen.

α -Spektren, die bei verschiedenen Abständen in verdünnter HCl (ca. 0.1 mol/l) aufgenommen wurden, zeigten nur graduelle Unterschiede in der Auflösung, obwohl die Schichtdicke zwischen 15 und 100 μ m variiert wurde. Wie bei den Versuchen mit dem kleinen Detektor lag die Halbwertsbreite der α -Peaks bei rund 600 keV und änderte sich praktisch nicht bei Veränderungen der Schichtdicke. Ein Beispiel ist in Abbildung 50 zu sehen.

Allerdings ist die Möglichkeit, daß eine gute α -Energieauflösung bei der Messung in Flüssigkeiten [Hab 89] durch Adsorption auf der Detektoroberfläche bewirkt wird, nicht von der Hand zu weisen und hat sich inzwischen bestätigt, wie auch die weiteren Ergeb-

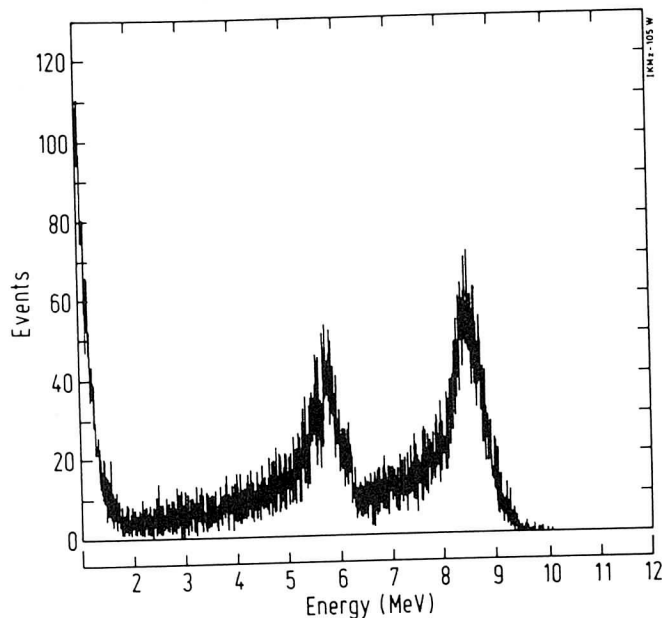


Abbildung 50: α -Spektrum von ^{212}Bi / Po in 0.1 M HCl bei $23\mu\text{m}$ Schichtdicke, gemessen mit dem WP-2700. Die Meßzeit betrug 10 min.

nisse zeigen werden. Hier wurde die Elutionslösung für Blei, Bismut und Polonium 1 M HCl direkt eingesetzt. Nach den Ergebnissen von Haberberger und Mitarbeitern [Tra 92] wird insbesondere das Blei bei zu geringen HCl-Konzentrationen ($\leq 0.2\text{ M}$) nicht mehr ausreichend komplexiert und es kommt zu Hydrolyseerscheinungen, in 1M HCl sind solche Effekte noch nicht zu befürchten. Aus diesem Grund wurde bei allen weiteren Versuchen mit 1 M HCl gearbeitet.

Einen Teil der in 1 M HCl gemessenen Spektren zeigt Abbildung 51. Man erkennt jetzt sehr breite Peaks, die kaum Struktur zeigen. Die beiden Peaks bei 6.09 und 8.78 MeV gehen mehr oder weniger ineinander über, daneben fällt die relativ schlechte Statistik ins Auge. Um diesen Befund zu verstehen, wurde von Dr. Willy Brüche (GSI, Darmstadt) ein Monte-Carlo-Programm erstellt, mit dem in Flüssigkeiten gemessene α -Spektren simuliert werden können.

Unter der Annahme einer homogenen Aktivitätsverteilung werden in einem durch Fläche und Schichtdicke definierten Volumen 10 000 α -Partikel von ^{212}Po mit einer Anfangsenergie von 8.78 MeV in einem zufälligen Abstand zur Detektoroberfläche und unter einem zufällig gewählten Winkel in die Flüssigkeitsschicht emittiert. Das Programm errechnet die Reichweite und die Weglänge bis zum Erreichen des Detektors, sowie die dann noch vorhandene Energie. Wenn diese von Null verschieden ist, trägt das Teilchen zum Spektrum bei, sonst geht es verloren. Das gleiche gilt für α -Partikel, die das vorgegebene Volumen seitlich verlassen, das heißt in der Praxis: den Dichtgummi treffen. In Abbildung 51 sind für verschiedene Abstände gemessene und simulierte Spektren einander

gegenübergestellt. Zum Verständnis sei an dieser Stelle angemerkt, daß das Programm nur *einen* Peak rechnet, nämlich den des Poloniums bei 8.78 MeV. Das in den gemessenen Spektren auftretende Tailing an der hochenergetischen Seite dieses Peaks kann von der Simulation ebenfalls nicht reproduziert werden. Es wird dadurch verursacht, daß die Halbwertszeit des Poloniums mit $0.3\ \mu\text{s}$ kürzer ist als die Zeitkonstante des Verstärkers, die auf $1\ \mu\text{s}$ eingestellt war. Auf diese Weise können korrelierte Ereignisse von Bismut und Polonium gemeinsam als ein Ereignis detektiert werden, diesen Effekt bezeichnet man als „pile-up“. Man erkennt deutlich die gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation. Vergleicht man dagegen die bei $23\ \mu\text{m}$ gemessenen Spektren in 0.1 und 1 M HCl (Abb. 50 und 51b), so wird das Einsetzen von zur Adsorption auf der Detektorfläche führenden Effekten deutlich. Die in [Hab 89a] gezeigten Spektren müssen dagegen bei noch niedrigeren HCl-Konzentrationen gemessen worden sein, wo die Aktivität praktisch vollständig adsorbiert wurde. Diese Tendenz deutet sich auch bei dem in Abbildung 47 auf Seite 143 gezeigten Untergrundspektrum an. Gleichzeitig wird aus dem Ergebnis der Simulationen deutlich, daß die Nachweiswahrscheinlichkeit empfindlich von der Schichtdicke abhängt. In der folgenden Tabelle sind einige Zahlenwerte für verschiedene Abstände zusammengefaßt:

Schichtdicke [μm]	Nachweiswahrscheinlichkeit [% von 2π]
1	99.44
10	94.10
23	86.34
50	69.54
75	54.98
100	41.72

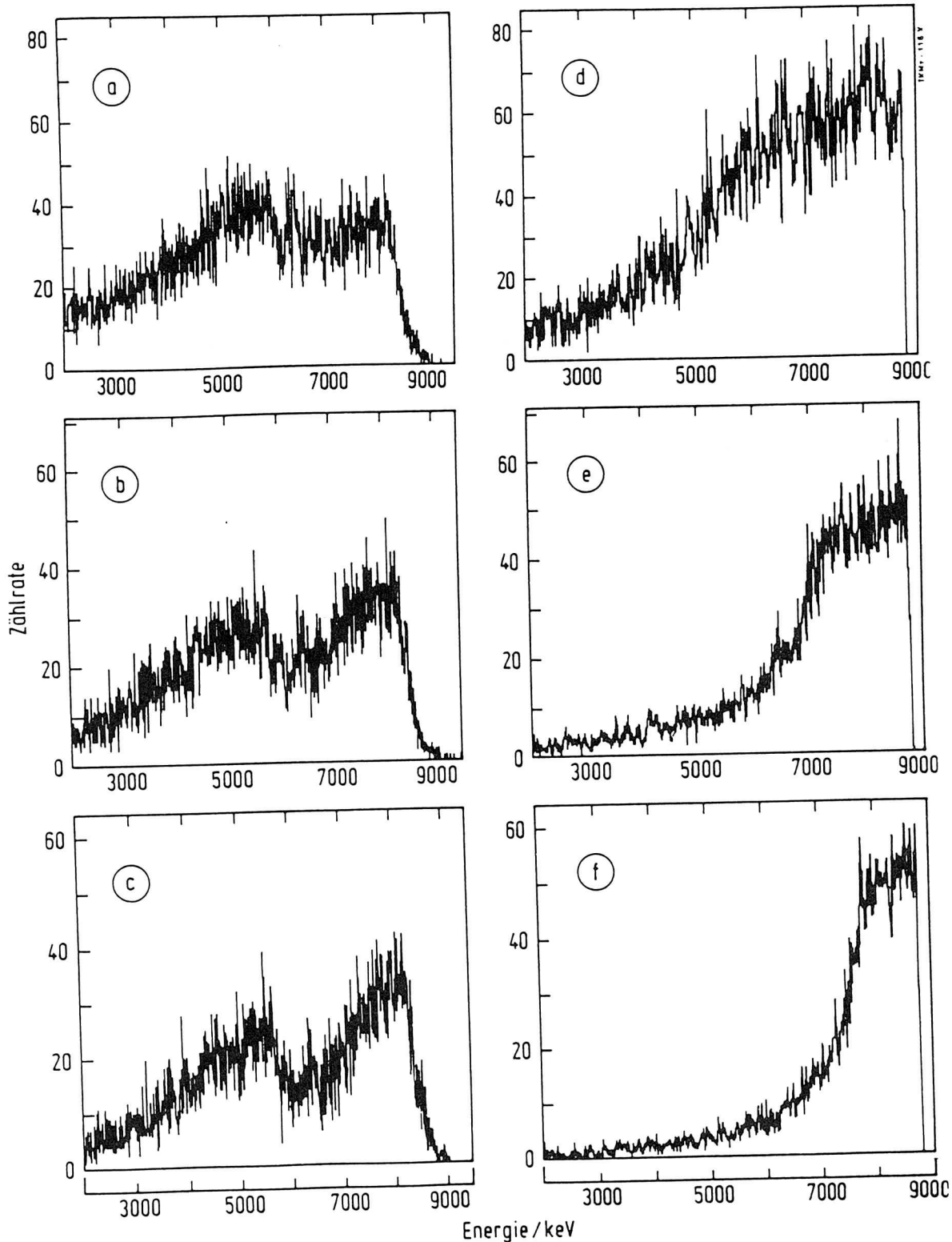


Abbildung 51: Zum Vergleich zwischen simulierten und gemessenen α -Spektren bei verschiedenen Schichtstärken. Die auf der linken Seite gezeigten Spektren von $^{212}\text{Bi}/\text{Po}$ (a,b,c) wurden in 1 M HCl mit dem 2700 mm²-PIPS aufgenommen. In den simulierten Spektren taucht nur der 8.78 MeV-Peak des ^{212}Po auf. Die eingestellten Abstände waren 40 (a,d), 23 (b,e) und 15 (c,f) Mikrometer.

Elutions- zeit [s]	Zählrate	
	Bismut	Fermium
1.7	87	357
2.2	175	462
2.5		462
2.7	218	443
2.9		388
3.2	172	358
3.7	145	
4.2	96	

Tabelle 26: *Ergebnisse der Elutionsversuche mit der großen Meßzelle.*

wie die reduzierte Ausbeute in den Versuchen zur Elution des Fermiums ein Hinweis darauf, daß das Kammervolumen kleiner ist als berechnet.

Bei den Versuchen zur direkten Messung des Hahniums kam das gleiche Elutionsprogramm zum Einsatz wie in Run K. Die Elutionsdauer wurde so gewählt, daß der Elutionspeak auch bei nur $25\mu\text{l}$ effektivem Zellenvolumen noch sicher vor den Detektor gebracht wird. Es wurden in 392 Trennungen 11 α -Ereignisse mit Energien über 7 MeV beobachtet, außerdem neun Spaltungen. In Anbetracht der hohen Selektivität der α -HIB-Trennungen kann man davon ausgehen, daß praktisch alle α -Ereignisse oberhalb von 7 MeV dem Hahnium zugeordnet werden können. Beim Betrachten von Tabelle 27 wird deutlich, daß praktisch alle Ereignisse bei einer Elutionsdauer von 2.5 s auftraten, während bei den veränderten Elutionszeiten praktisch keine Zerfälle beobachtet wurden.

Magazin- paar	Elutions- zeit [s]	Anzahl Experimente	α -Ereignisse Energie [MeV]	Anzahl der Spaltereignisse
1	2.5	ca. 100	7.25, 7.3, 8.6 - 8.8*, 8.2, 8.3	1
2	1.7	ca. 30	—	0
	2.9	ca. 60	11.7 (Po)	1
3	2.5	ca. 100	7.75, 8.1, 8.3, 7.3	3
4	2.5	ca. 100	8.2	4

Tabelle 27: *Zusammenfassung der α - und Spaltereignisse von Hahnium. Die mit * gekennzeichneten α 's waren korreliert. Da die Parameter der Kanal-Energie-Eichung nicht dokumentiert wurden, mußte die bei den anderen Runs durchgeführte offline-Auswertung entfallen. Dadurch fehlen auch die Lebensdauern sowie die Energien der Spaltprodukte.*

Basierend auf einer Nachweiswahrscheinlichkeit von 50% von 4π , den Bestrahlungsdaten und den bekannten Wirkungsquerschnitten für die Bildung von $^{262,263}\text{Ha}$ würde man in

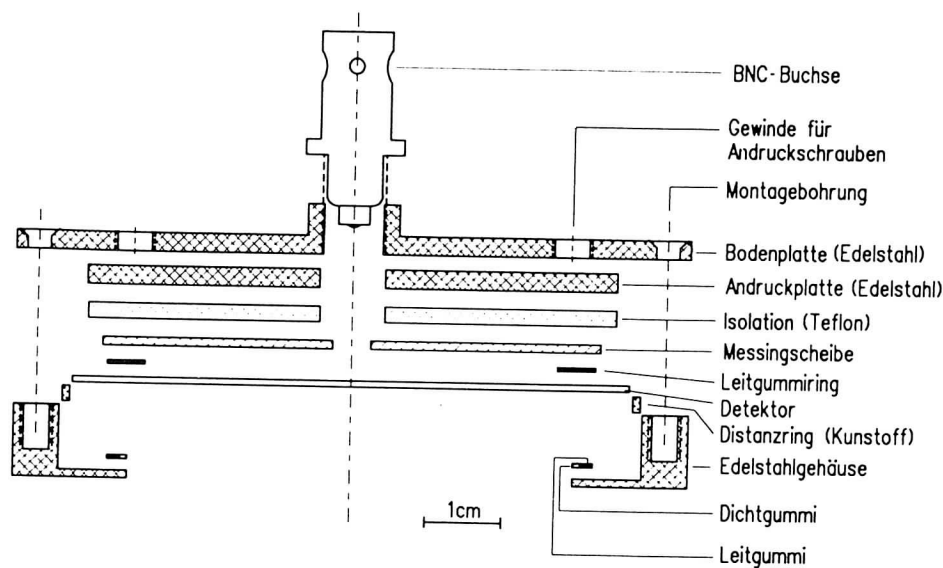


Abbildung 52: Explosionszeichnung des 2700 mm² großen Detektors.

392 Experimenten 89 α -Ereignisse erwarten. Die tatsächlich beobachteten 11 sind nur 12% davon. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß das effektive Zellenvolumen wesentlich kleiner ist als die berechneten 56.6 μ l. Hierfür ist aller Wahrscheinlichkeit nach die Tatsache verantwortlich, daß die Detektoroberfläche nicht plan war. Dies zeigte sich zum einen daran, daß die optischen Spiegelbilder gerader Strukturen völlig verzerrt waren, zum anderen haftete bei der Einstellung des Nullpunkts die Mylarfolie nur teilweise am Stempel. Bei einem zweiten Detektor waren die Unebenheiten der Oberfläche noch stärker ausgeprägt und führten dazu, daß die Siliciumscheibe bei der Nullpunktseinstellung zu Bruch ging. Bei der Demontage des zerstörten Detektors zeigten sich zwei gravierende Mängel: Anstelle einer vollflächigen Leitgummiunterlage war ein 5 mm breiter Leitgummiring benutzt worden. Dadurch besteht die Gefahr, daß man bei zu starker Druckanwendung die Siliziumscheibe durchdrückt. Im vorliegenden Fall führte jedoch ein Verarbeitungsfehler zum Bruch: Der Leitgummiring lag nicht konzentrisch auf der Messingscheibe (siehe auch Abbildung 52), sondern war bei der Montage um rund 7 mm verrutscht. Das seitlich überstehende Teil war zwischen Gehäuse und Messingplatte eingeklemmt, so daß die Einzelteile nur mit Gewalt voneinander gelöst werden konnten.

Die Ergebnisse der Versuche aus dem Jahr 1990 lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Es ist erstmals gelungen, den Zerfall eines Transactinidenelements direkt aus der Elutionslösung nachzuweisen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, auch bei Kernen mit noch kürzeren Halbwertszeiten als der des Hahniums die chemischen Eigenschaften zu untersuchen.
- Das beim Bau der Meßzelle benutzte Konzept der Abstandseichung mit Hilfe von

Feingewindeschrauben bei gleichzeitiger Abstandsmessung hat sich ebenso bewährt wie die Abdichtung des effektiven Volumens mit Flachgummis aus Silikon.

- Die von CANBERRA entwickelte Detektorfassung muß modifiziert werden, wobei insbesondere die Planarität der Detektoroberfläche gewährleistet sein muß.

6.5.2 Experimente 1991

6.5.2.1 Vorbereitungen Auf den Ergebnissen der Versuche des Vorjahres basierend, wurde zunächst bei CANBERRA ein neues Detektorgehäuse entwickelt. Hierbei wurde völlig auf den Leitgummi unter dem Detektor verzichtet, statt dessen wurde er direkt auf einer polierten Edstahlscheibe plazierte. Als unterer Abschluß wurde eine massive Stahlplatte benutzt, die rundum 14 mm übersteht und so als Referenz bei der Einstellung der Schichtdicke dienen kann. Abbildung 53 zeigt schematisch den neuen Aufbau. Auffällig an dem gelieferten Detektor war, daß der obere Rand des Gehäuses aufgebogen war, wohl durch den bei der Montage ausgeübten Druck. Einen Eindruck von dieser Situation gibt der untere Teil von Abb. 53. Das Gehäuse wurde mit Hilfe eines digitalen Meßtasters MT 30 (Fa. Heidenhain, Traunreut) vermessen. Dieses Gerät hat gegenüber den bei der Abstandseinstellung benutzten Meßtastern einen wesentlich größeren Meßbereich (3 cm auf $\pm 1 \mu\text{m}$) und ist fest in einem Stativ eingebaut.

Das Ausmaß der Aufbiegung, in der Abbildung mit „a“ bezeichnet, wurde an sechs Stellen jeweils in Höhe der Schrauben bestimmt, es beträgt im Mittel mehr als 0.2 mm. Ein Hinweis darauf, daß auch die Siliciumscheibe aufgebogen sein könnte, waren einmal mehr verzerrte Spiegelbilder von geraden Strukturen. Problematisch war vor allem, daß der Dichtgummi durch die Deformation des Gehäuses teilweise unter dem Rand herausquoll und so seine Funktion nicht voll erfüllen konnte. Dies bringt bei auftretenden Leckagen Probleme zum einen mit Kurzschlüssen durch die in den Detektor eindringende Feuchtigkeit, zum anderen mit Korrosion des Aluminiumkontakts, insbesondere bei der Verwendung saurer Lösungen.

Durch die veränderten Gehäusemaße war es nicht zu umgehen, auch eine neue Meßzelle zu konstruieren. Zu- und Abläufe der Lösung, sowie die Abdichtung haben sich gegenüber dem Vorgängermodell nicht verändert, so daß auf die Darstellung dieser Details verzichtet werden kann. Die Meßtaster sind bei dieser Version ins Oberteil integriert, um die Bodenplatte des Detektors als Referenzfläche nutzen zu können.

Nach dem Einbau des Detektors in die Meßzelle wurde zunächst auf Licht- und Wasserdichtigkeit geprüft. Der Leckstrom betrug 560 nA bei einer angelegten Spannung von +40 V. Der durch eindringendes Licht bewirkte niederenergetische Untergrund kann bei Energien oberhalb von 500 keV vernachlässigt werden. Die Oberfläche erwies sich als relativ plan, was sich bei der Nullpunkteinstellung zeigte, wo die Mylarfolie über die ganze Fläche fest am Titanstempel hing.

Bei der Prüfung auf Dichtigkeit wurde der Fluß sukzessive auf 5 ml/min erhöht, wobei sich die einmal eingestellte Schichtdicke nicht mehr veränderte. Auch die Langzeitstabilität der Abstandseinstellung war sehr gut. Nach mehreren Stunden, in denen zwischendurch

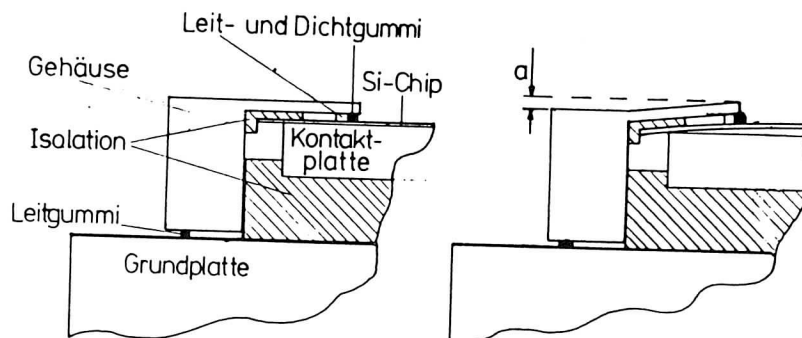
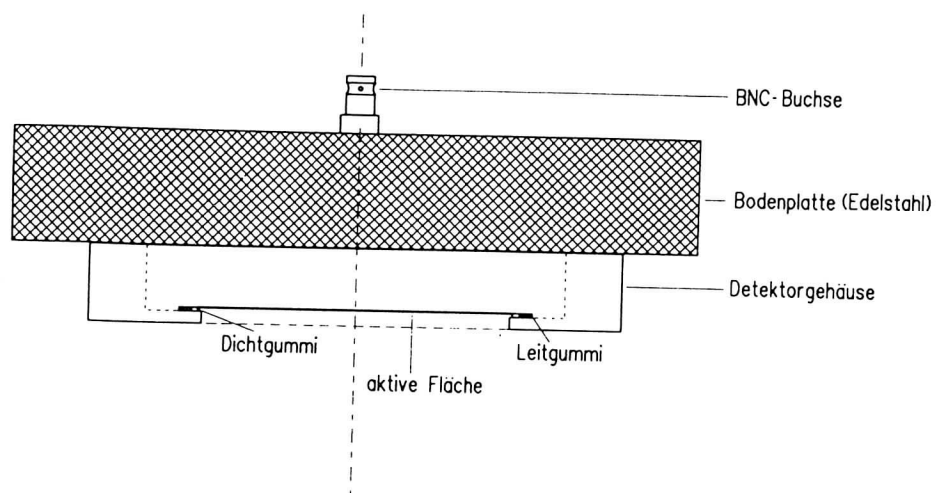


Abbildung 53: Schematischer Aufbau des neumontierten WP 2700. Im unteren Teil der Abbildung sind der Sollzustand und das tatsächliche Aussehen des Gehäuses dargestellt. Diese Zeichnungen sind nicht maßstabsgetreu.

die Pumpe mehrmals an- und ausgeschaltet wurde, traten keine Änderungen des Abstandes auf. Allerdings zeigte sich einmal mehr die Empfindlichkeit des Detektors gegenüber elektronischen Störungen: Zur gleichen Zeit liefen in unmittelbarer Nachbarschaft Experimente mit SISAK III. Zeitgleich mit dem Einschalten der Zentrifugen ging die Totzeit drastisch in die Höhe und die Auflösung des Pulssignals verschlechterte sich dramatisch. Die am Oszillographen sichtbaren Hochfrequenzstörungen verschwanden schlagartig, wenn die Tasterkabel vom Anzeigegerät getrennt oder die SISAK-Zentrifugen ausgeschaltet wurden. Nach Ende der Versuche wurde die Zelle demontiert, dabei war außerhalb der Auflagefläche des Dichtgummis keine Feuchtigkeit zu erkennen, die Kammer war also auch bei erhöhten Flußraten dicht.

6.5.2.2 Messungen mit $^{226,227}\text{Pa}$ Die beiden Protactiniumisotope mit den Massen 226 und 227 entstehen bei der Bestrahlung von ^{232}Th mit Protonen in der Reaktion $^{232}\text{Th}(p, xn)_{x=6,7}^{226,227}\text{Pa}$. Bei einer Protonenenergie von 60 MeV liegen die Querschnitte für beide Isotope bei rund 11 mb [Suk 74]. Die Bestrahlung wurde am Philips Cyclotron des Paul-Scherrer-Instituts (Villigen, Schweiz) durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden mit einem He/KCl-Gasjet zur Sammelfritte von ARCA II transportiert. Das Protactinium wurde durch Kationenaustausch und Komplexbieren mit ungepufferter 0.05 M α -HIB von den anderen gebildeten Aktivitäten getrennt und direkt in die α -Meßzelle eluiert [Scä 92, Zim 92]. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht war wieder auf $23\text{ }\mu\text{m}$ eingestellt mit einem resultierenden theoretischen Volumen von $56.6\text{ }\mu\text{l}$. Nach einer Pause von 30 s wurde 200 s lang ein Spektrum aufgenommen.

Zunächst wurde wieder wie beim Vorgängermodell versucht, das Volumen der Meßzelle mit Hilfe einer Elutionskurve zu bestimmen. Dazu wurden die Elutionszeiten zwischen einer und acht Sekunden variiert. Als Indikator diente der Peak bei 8.819 MeV, der dem Zerfall des ^{214}At zuzuordnen ist. Dieses Isotop entsteht über kurzlebige Zwischenglieder durch α -Zerfall von ^{226}Pa .

Zeit	Zählrate	% vom Maximum
1 s	13.0 ± 11.8	2.6 ± 2.4
2 s	145.8 ± 16.3	29.4 ± 3.3
3 s	228.9 ± 18.6	46.1 ± 3.3
4 s	433.7 ± 25.1	87.7 ± 5.1
5 s	496.3 ± 26.3	100.0 ± 5.3
6 s	482.5 ± 24.0	97.2 ± 4.8
7 s	332.7 ± 24.4	67.0 ± 4.9
8 s	209.0 ± 18.2	42.1 ± 3.7

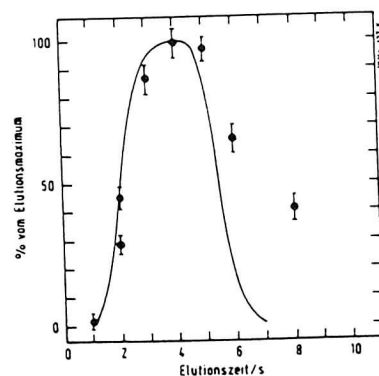


Tabelle 28: Füllverhalten der im Jahre 1991 benutzten Meßzelle in Abhängigkeit von der Elutionszeit. Die Zählraten sind jeweils um den Untergrund von der vorhergehenden Messung korrigiert.

Die in der Abbildung neben Tabelle 28 eingezeichnete Kurve ist im ansteigenden Teil das Integral der Elutionskurve, der absteigende Teil entspricht dem Verdrängen der Aktivität

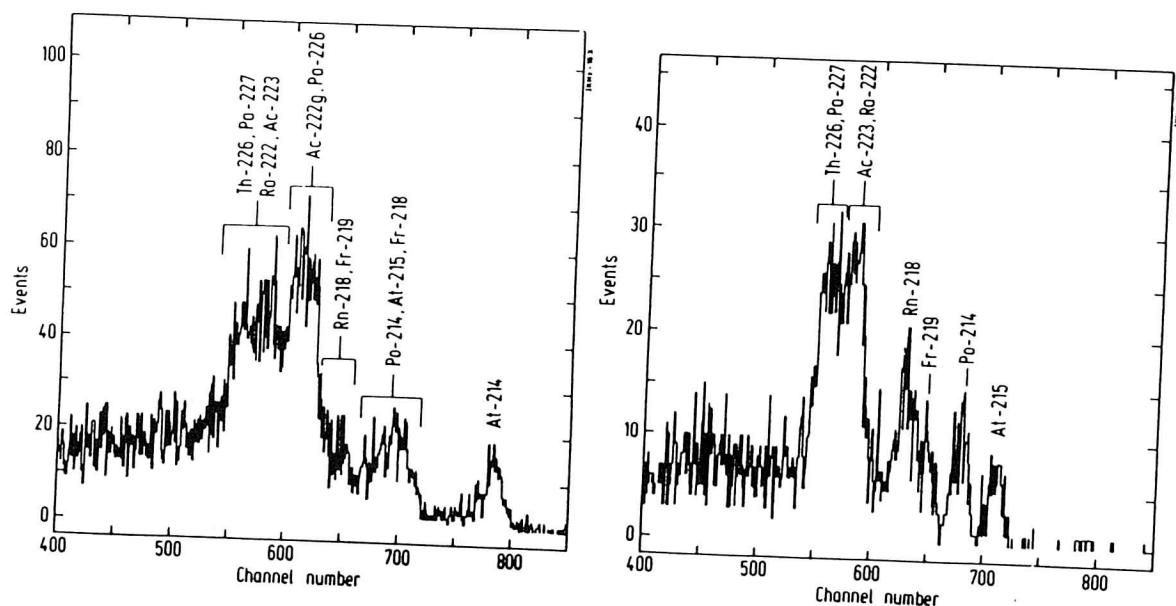


Abbildung 54: α -Spektrum von $^{226,227}\text{Pa}$ und ihren Folgeprodukten. a) 30 s nach Ende der Trennung und b) 105 min später. Die Meßzeit betrug jeweils 200 s.

aus der 56 μl großen Zelle. Aus den vorliegenden Daten kann nur geschlossen werden, daß die Zelle groß genug war, die Hauptmenge der eluierten Aktivität aufzunehmen. Wäre sie wesentlich kleiner, würde das Maximum schon früher auftreten, so wie bei den Versuchen mit dem Vorgängermodell. Aus den Daten für die Entleerung kann kein ganz eindeutiger Schluß über die wahre Zellengröße gezogen werden, da hier offensichtlich Untergrundprobleme durch Adsorption eine Rolle spielen. Das bedeutet, daß bei den Elutionszeiten, die so lang sind, daß ein Teil der eingefüllten Aktivität die Meßzelle wieder verlassen sollte, nicht nur die in der vorangehenden Messung adsorbierte Aktivität zum Untergrund beiträgt, sondern auch der Teil der gerade eluierten Aktivität, der während des Durchpumpens durch die Zelle adsorbiert wurde.

Abbildung 54a zeigt eins der erhaltenen Spektren. Man erkennt mehrere Gruppen von α -Ereignissen, die sich $^{226,227}\text{Pa}$ oder seinen Folgeprodukten zuordnen lassen. Auffällig ist die gute α -Energieauflösung. Um zu entscheiden, ob diese auf Adsorption an der Detektoroberfläche zurückzuführen ist, wurde mit einem zweiten Spektrum verglichen, das 105 min nach einer Elution gemessen wurde. In der Zwischenzeit wurde mehrfach gespült, um gelöste Aktivität zu entfernen. Dieses Spektrum zeigt Abbildung 54b. Man erkennt jetzt ^{226}Th und ^{227}Pa , die Halbwertszeiten von 31 und 33 Minuten haben. ^{226}Pa ($t_{1/2} = 1.8$ min) und seine kurzlebigen Folgeprodukte sind dagegen nicht mehr zu sehen. Die Auflösung liegt bei 175 ± 22 keV gegenüber den früher bei Messungen in 0.1 M HCl bestimmten rund 600 keV für ^{212}Bi / Po (siehe auch Abb. 50). Das ist ein erneuter eindeutiger Hinweis, daß Adsorption an der Detektoroberfläche stattfindet. Dieser Effekt

scheint immer dann aufzutreten, wenn die betrachteten Elemente in der Elutionslösung zur Hydrolyse neigen.

6.6 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde eine Meßzelle entwickelt, die es erlaubt α -Spektren direkt aus dünnen Flüssigkeitsschichten aufzunehmen. Die Zelle enthält einen großflächigen PIPS-Detektor in einem speziellen Gehäuse, das auf die Anforderungen an Druck- und Wasserfestigkeit zugeschnitten ist (CANBERRA, Spezialanfertigung). Sie kann in das automatische Chromatographiesystem ARCA II integriert werden, wobei quasi-off-line gemessen wird. Gleichzeitig ist es möglich, Lösungen mit einer Flußrate von bis zu 5 ml/min kontinuierlich durch die Zelle zu pumpen, so daß sie auch an kontinuierlich arbeitende Chromatographiesysteme [Bru 89] oder das SISAK-III-Minizentrifugensystem angeschlossen werden kann.

Bedingt durch die geringe Reichweite von α -Teilchen in Flüssigkeiten ist eine gute Energieauflösung nur erreichbar, wenn das zu messende Element auf der Oberfläche des Detektors adsorbiert wird, was im Falle von Protactinium und Hahnium wohl überwiegend der Fall ist. Andernfalls ist nur das Zählen von α -Teilchen ohne verlässliche Pulshöheninformation möglich, was nicht unbedingt von Nachteil sein muß, vorausgesetzt, die chemische Trennung ist hinreichend selektiv. Die Messung von Spaltfragmenten ist prinzipiell möglich, wie das Ergebnis der Versuche mit Hahnium zeigte, hier spielt die geringe Reichweite in Wasser eine noch größere Rolle.

Die immer noch vorhandenen Mängel bei der Konstruktion des Detektorgehäuses konnten bis jetzt noch nicht ausgeräumt werden. Basierend auf den 1991 gemachten Erfahrungen wurde von CANBERRA ein Gehäuse konstruiert. Hierbei wurde insbesondere versucht, das Aufbiegen des Rands und die dadurch verursachten Undichtigkeiten zu beheben. Die neue Fassung unterscheidet sich vom Vorgängermodell nur durch den um 1 mm kleineren Durchmesser der aktiven Fläche und die Verstärkung des oberen Rands (2 mm gegenüber 1 mm 1991). Da die Auslieferung erst im März 1992 erfolgte, konnten mit dem neuen Detektor und einer dafür konstruierten Meßzelle im Rahmen dieser Arbeit keine Versuche mehr durchgeführt werden.

Literatur

- [Alo 74] J. R. Alonso in: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, *Ergänzungswerk zur 8. Aufl. TRANSURANE A1 II*, 104–121 (1974)
- [Arm 85] P. Armbruster; *Ann. Rev. Part. Sci.* **35**, 135 (1985)
- [Art 74] A. G. Arthyukh, V. V. Volkov, G. F. Gridner, A. S. Il'inov, V. L. Mikheev; *Yad. Fiz.* **19**, 54 (1974) und
Sov. J. Nucl. Phys **19**, 28 (1974)
- [Bas 80] R. Bass, *Nuclear Reactions with Heavy Ions*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- [Bei 73] Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 1. Band; E I 212, E II 458, E III 1753, E IV 1810, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1973)
- [Bel 89] R. Bellwied, Dissertation, Universität Mainz, 1989
- [Bem 77] C. E. Bemis, P. F. Dittner, R. J. Silva, R. L. Hahn, J. R. Tarrant, L. D. Hunt, D. C. Hensley; *Phys. Rev. C* **16**, 1146 (1977)
- [Bem 77a] C. E. Bemis, R. L. Ferguson, F. Plasil, R. J. Silva, G. D. O'Kelley, R. L. Hahn, D. C. Hensley, E. K. Hulet, R. W. Lougheed; ORNL Chemistry Division Annual Report **ORNL-5927** 85 (1977) und
Bull. Am. Phys. Soc. **22**, Nr. 4 HE-14, 611 (1977)
- [Ber 86] G. Berthes, G. Münzenberg, B. Langenbeck, H. Kiesewetter, P. Armbruster; GSI Scientific Report 1985, **GSI-86-1**, 279 (1986)
- [Ber 87] G. Berthes in: GSI-Nachrichten 02-87, 17 (1987)
- [Blo 86] J. P. Blocki, H. Feldmeier, W. J. Swiatecki; *Nucl. Phys. A* **459**, 145 (1986)
- [Bor 81] R. J. Borg, G. J. Dienes; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 1129 (1981)
- [Bre 71] L. Brewer, *J. Opt. Soc. Am* **61**, 1101 (1971)
- [Bre 84] L. Brewer, pers. Mitteilung an O. L. Keller, zitiert in:
O. L. Keller, *Radiochimica Acta* **37**, 169 (1984)
- [Bru 89] H. Bruchertseifer, B. Eichler, J. Estevez, I. Zvara; *Radiochimica Acta* **47**, 41 (1989)
- [Brü 88] W. Bröchle, M. Schädel, U. W. Scherer, J. V. Kratz, K. E. Gregorich, D. Lee, M. Nurmia, R. M. Chasteler, H. L. Hall, R. A. Henderson, D. C. Hoffman; *Inorg. Chim. Acta* **146**, 267 (1988)

- [Brü 92] W. Bröchle, B. Schausten, E. Jäger, E. Schimpf, M. Schädel, J. V. Kratz, N. Trautmann, H. P. Zimmermann, H. Bruchertseifer, W. Heller; Institut für Kernchemie Jahresbericht 1991, **IKMz-92-1**, 1 (1992)
- [Bur 85] P. Burger, K. De Bakker, W. Schoenmaekers; Soc. of Photo-Opt. Instr. Eng. **591**, 38 (1985)
- [Bur 87] P. Burger, W. Schoenmakers; Proc. Exp. Meeting at ISPRA (1987)
- [Cas 59] A. T. Casey, A. G. Maddock; J. Inorg. Nucl. Chem **10**, 289 (1959)
- [Cha 87] R. M. Chasteler, R. A. Henderson, D. Lee, K. E. Gregorich, M. Nurmia, R. B. D. C. Hoffman; Phys. Rev. **C 36**, 1820 (1987)
- [Cho 56] G. R. Choppin, B. G. Harvey; J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 66 (1956)
- [Cho 56a] G. R. Choppin, R. L. Silva; J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 153 (1956)
- [Cho 61] G. R. Choppin, J. A. Chopoorian; J. Inorg. Nucl. Chem. **22**, 97 (1961)
- [Cot 80] F. A. Cotton, G. Wilkinson; Advanced Inorganic Chemistry, 4. Aufl., J. Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1980)
- [CRC] R. C. Weast (Hrsg.); CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63. Ausg. (1982)
- [Den 66] R. Denig, N. Trautmann, G. Herrmann; Z. anal. Chem. **216**, 41 (1966)
- [Des 80] J. P. Desclaux, B. Fricke; J. Phys. **41**, 943 (1980)
- [Don 64] E. D. Donets, V. A. Shchegolev, V. A. Ermakov; Atomnaya Energija Vol 16, Nr. 3, 195 (1964)
- [Don 66] E. D. Donets, V. A. Shchegolev, V. A. Ermakov; Sov. J. Nucl. Phys **2**, 723 (1966)
- [Dor 91] K. Dorfner (Hrsg.), Ion Exchangers; Walter de Gruyter, Berlin, New York (1991)
- [Dou 85] R. J. Dougan, E. K. Hulet, R. W. Loughheed, J. F. Wild, K. D. Sümmerner, G. R. Bethune, R. L. Hahn; LLNL Nucl. Sci. Div. Annual Rep. **UCAR 10062-85**, 4 (1985)
- [Dru 80] V. A. Druin, B. Bochev, Yu. V. Lobanow, R. N. Sagaidak, Yu. P. Kharitonov, S. P. Tretjakova, G. G. Gulbekyan, G. V. Buklanov, E. A. Erin, V. N. Kosyakov; Yad. Fiz. **29**, 1149 (1979) und Sov. J. Nucl. Phys. **5**, 591 (1980)
- [Elc 79] S. Elchuk, R. M. Cassidy; Anal. Chem. Vol 51, Nr. 9, 1434 (1979)

- [Ell 81] Y. A. Ellis-Akovali, B. Harmatz, M. J. Martin, W. B. Ewbank, M. R. Schmorak, S. J. Ball, M. R. Ginnis, J. T. Miller, F. W. Hurley, J. E. Smith; Nucl. Data Sheets Vol **32**, 203 (1981)
- [Esk 71] K. Eskola, P. Eskola, M. Nurmi, A. Ghiorso; Phys. Rev. **C4**, 632 (1971)
- [Fot 67] C. Foti, L. Wish; J. Chromatogr. **29**, 203 (1967)
- [Fri 91] B. Fricke, E. Johnson; J. Chem. Phys, im Druck
- [Fri 81] G. Friedlander, J. W. Kennedy, E. S. Macias, J. M. Miller; Nuclear and Radiochemistry, 3. Auflage, J. Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapur (1981)
- [Frö 84] P. Fröbrich, Phys. Rep. **116**, 337 (1984)
- [Fud 55] A. J. Fudge, J. L. Woodhead; Chem. and Ind. **1957**, 1022
- [Fun 91] F. Funke, J. V. Kratz, N. Trautmann, N. Wiehl, G. Wirth, W. Bröchle, Fan Wo, K. Sümmerer; Z. Phys. **A 340**, 303 (1991)
- [Gäg 86] H. Gäggeler, W. Bröchle, M. Brügger, M. Schädel, K. Sümmerer, G. Wirth, J. V. Kratz, M. Lerch, Th. Blaich, G. Herrmann, N. Hildebrand, N. Trautmann, D. Lee, K. J. Moody, K. E. Gregorich, R. B. Welch, G. T. Seaborg, D. C. Hoffman, W. R. Daniels, M. M. Fowler, H. R. von Gunten; Phys. Rev. **C 33**, 1983 (1986)
- [Gäg 88] H. W. Gäggeler; Reaktionsmechanismen zur Synthese schwerster Elemente in Schwerionenreaktionen; PSI-Bericht Nr. 14 (1988)
- [Gäg 91a] H. W. Gäggeler, D. T. Jost, J. Kovacs, U. W. Scherer, A. Weber, D. Vermeulen, A. Türler, K. E. Gregorich, R. A. Henderson, K. R. Czerwinski, B. Kadkhodayan, D. M. Lee, M. J. Nurmi, D. C. Hoffman, J. V. Kratz, M. K. Guber, H. P. Zimmermann, M. Schädel, W. Bröchle, E. Schimpf; GSI Scientific Report 1990, **GSI-91-1**, 272 (1991)
- [Gäg 92] H. W. Gäggeler, D. T. Jost, J. Kovacs, U. W. Scherer, A. Weber, D. Vermeulen, A. Türler, K. E. Gregorich, R. A. Henderson, K. R. Czerwinski, B. Kadkhodayan, D. M. Lee, M. J. Nurmi, D. C. Hoffman, J. V. Kratz, M. K. Guber, H. P. Zimmermann, M. Schädel, W. Bröchle, E. Schimpf; **PSI-PR-91-32** und Radiochim. Acta **57**, 93 (1992)
- [Gei 28] H. Geiger, W. Müller; Phys. Zeitschr. **29**, 839 (1928)
- [Ghi 71] A. Ghiorso, M. Nurmi, K. Eskola, P. Eskola; Phys. Rev. **C4**, 1850 (1971)
- [Gme 77] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., **PROTACTINIUM** Erg. Bd 2, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1977)

- [Gob 89] M. K. Gober, Diplomarbeit Universität Mainz, 1989
- [Gob 90] M. K. Gober, J. V. Kratz, U. W. Scherer; GSI-Scientific Report **GSI-90-1**, 246 (1990)
- [Gre 86] K. E. Gregorich, unveröffentlichte Daten (1986)
- [Gre 87] K. E. Gregorich, R. Leres, D. M. Lee, D. C. Hoffman; LBL Nucl. Sci. Ann. Report **LBL-22820**, 54 (1987)
- [Gre 88] K. E. Gregorich, R. A. Henderson, D. M. Lee, M. J. Nurmiä, R. M. Chasteler, H. L. Hall, D. A. Bennett, C. M. Ganett, R. B. Chadwick, J. D. Leyba, G. Herrmann, D. C. Hoffman; Radiochim. Acta **43**, 223 (1988)
- [Gre 90] K. E. Gregorich; Preprint **LBL-29306** (1990), Nucl. Instr. and Meth., im Druck
- [Gre 91] K. E. Gregorich, H. L. Hall, R. A. Henderson, J. D. Leyba, K. R. Czerwinski, S. A. Kreek, B. Kadkhodayan, M. J. Nurmiä, D. M. Lee, D. C. Hoffman, Preprint **LBL-30548** (1991), Phys. Rev. C, im Druck
- [Gro 81] D. H. E. Gross, R. Nayak, L. Satpathy; Z. Physik **A 299**, 63 (1981)
- [Gui 89] R. Guillaumont, J. P. Adloff, A. Peneloux; Radiochim. Acta **46**, 169 (1989)
- [Gui 91] R. Guillaumont, J. P. Adloff, A. Peneloux, P. Delamoye; Radiochim. Acta **54**, 1 (1991)
- [Gun 71] R. Gunnink, J. B. Niday, **UCRL-51061**, (1971)
- [Hab 89] F. Haberberger, G. Bauer, G. Herrmann, N. Trautmann; Inst. für Kernchemie der Univ. Mainz Jahresbericht 1988, **IKMz-89-1**, 8 (1989)
- [Hab 89a] F. Haberberger, Diplomarbeit Universität Mainz, 1989
- [Hab 89b] F. Haberberger, G. Lehr, pers. Mitteilung (1989)
- [Hai 73] R. G. Haire, R. D. Baybarz; J. Inorg. Nucl. Chem **35**, 489 (1973)
- [Hei 87] O. Heisz, Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie in: F. Oehme (Hrsg.), ABC der Meß- und Analysentechnik, Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg (1987)
- [Hen 88] W. Henning, GSI-Preprint **GSI-88-28** (1988)
- [Hol 76] A. F. Hollemann, E. Wiberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81.-90. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York (1976)
- [Hol 61] L. W. Holm, G. R. Choppin, D. Moy; J. Inorg. Nucl. Chem. **19**, 251 (1961)

- [Hor 69] E. P. Horwitz, L. A. A. Blomquist, D. J. Henderson; J. Inorg. Nucl. Chem. **31** 1149 (1969) und
E. P. Horwitz, L. A. A. Blomquist, D. J. Henderson, D. E. Nelson;; J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 3255 (1969)
- [Hub 91] G. Huber, Diplomarbeit Universität Mainz (1991)
- [Hul 88] E. K. Hulet, R. J. Dougan, K. J. Moody, R. W. Loughheed, J. F. Wild, K. D. Sümmerer, G. R. Bethune, R. L. Hahn, J. van Aarle, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman; LLNL Nucl. Sci. Div. Annual. Report **UCAR-10062-88**, 138 (1988)
- [Jorpl] J. O. Rasmussen, J. R. Alonso et al, unveröffentlichte Daten, zitiert in [Alo 74]
- [Kau 78] H. W. Kauczor, A. Meyer; Hydrometallurgy **3**, 65 (1978)
- [Kat 86] J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss (Hrsg.) The Chemistry of the Actinide Elements, 2. Auflage, Chapman & Hall, London (1986)
- [Kei 72] G. Keil, E. Lindner; Nucl. Instr. and Meth. **176**, 43 (1972)
- [Kel 87] H. Keller, R. Bellwied, K. Lützenkirchen, J. V. Kratz, W. Bröchle, H. Gäggeler, K. J. Moody, M. Schädel, G. Wirth; Z. Phys. A **328**, 255 (1987)
- [Kel 87a] H. Keller; Dissertation Universität Mainz, 1987
- [Kem 80] J. Kemmer, Nucl. Instr. and Meth. **169**, 499 (1980)
- [Kem 84] J. Kemmer, Nucl. Instr. and Meth. **226**, 89 (1984)
- [Kle 89] P. Klein, Diplomarbeit Universität Mainz, 1989
- [Kle 93] P. Klein, Dissertation Universität Mainz, 1993
- [Kno 72] J. H. Knox, G. J. Kennedy; J. Chromatogr. Sci. **10**, 549 (1972)
- [Kno 79] G. F. Knoll; Radiation Detection and Measurement, J. Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapur (1979)
- [Koh 68] F. Kohlrausch, Praktische Physik, 22. Aufl., Verlag B. G. Teubner, Stuttgart (1968)
- [Kra 88] J. V. Kratz, Spaltprodukte, Transurane, komplexe Kernreaktionen – alte und neue Themen der Kernchemischen Forschung; Vortrag auf der Festveranstaltung von MPG, GDCh und DPG zum 50. Jahrestag der Entdeckung der Kernspaltung, Berlin, 2. Dez. 1988
- [Kra 89] J. V. Kratz, H. P. Zimmermann, U. W. Scherer, M. Schädel, W. Bröchle, K. E. Gregorich, C. M. Gannett, H. L. Hall, R. A. Henderson, D. M. Lee, J. D. Leyba, M. J. Nurmiä, D. C. Hoffman, H. Gäggeler, D. Jost, U. Baltensperger, Ya Nai-Qi, A. Türler, Ch. Lienert, Radiochim. Acta **48**, 121 (1989)

- [Kra 92] J. V. Kratz, M. K. Goyer, H. P. Zimmermann, M. Schädel, W. Bröchle, E. Schimpf; K. E. Gregorich, A. Türlér, N. J. Hannink, K. R. Czerwinski, B. Kadkhodayan, D. M. Lee, M. J. Nurmi, D. C. Hoffman, H. W. Gäggeler, D. T. Jost, U. W. Scherer, A. Weber; Preprint **GSI-91-32** und *Phys Rev C* **45**, 1064 (1992)
- [Lun 81] R. Lundquist, *Acta Chim. Scand* **A 35**, 31 und 653 (1981)
- [Lüt 86] K. Lützenkirchen, J. V. Kratz, G. Wirth, W. Bröchle, K. Sümmerer, R. Lucas, J. Poitou, C. Grégoire; *Nucl. Phys. A* **452**, 351 (1986)
- [Mar 70] M. J. Martin, P. Blichert-Toft; *Nucl. Data Tables* **A 8**, 168 (1970)
- [McD 75] W. J. McDowell, *IEEE Trans. Nucl. Sci* **N322**, Nr. 1, 649 (1975), zitiert in [Kno 79]
- [McK 72] J. W. McKlveen, H. W. Berk, W. R. Johnson; *Int. J. Appl. Rad. and Iso* **23**, 337 (1972), zitiert in [Kno 79]
- [McK 75] J. W. McKlveen, W. J. McDowell; *Trans. Am. Nucl. Soc.* **22**, 649 (1975), zitiert in [Kno 79]
- [Mar 69] Y. Marcus, A. S. Kertes, *Ion Exchange and Solvent Extraktion of Metal Complexes*, John Wiley & Sons, New York (1969)
- [Mar 72] P. Markl, *Extraktion und Extraktionschromatographie in der anorganischen Chemie*, in: *Methoden der Analyse in der Chemie*, Band 13; Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main (1972)
- [Mas 88] J. Mason, *Chem. Ed.* **65**, 17 (1988)
- [May 84] T. Mayer-Kuckuk; *Kernphysik*, 4. Aufl., Verlag B. G. Teubner, Stuttgart (1984)
- [Mey 86] V. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie in: Laborbücher Chemie*, Verlag Diesterweg-Salle-Sauerländer, Frankfurt/Main, Aarau (1986)
- [Mik 89] N. B. Mikheev, *Naturwissenschaften* **76**, 107 (1989)
- [Moo 55] F. L. Moore; *Analytic. Chem* **27**, 70 (1955)
- [Moo 56] F. L. Moore; *Analytic. Chem* **28**, 997 (1956)
- [Mün 79] G. Münzenberg, W. Faust, S. Hofmann, P. Armbruster, K. Güttner, H. Ewald; *Nucl. Instr. and Meth.* **161**, 65 (1979)
- [Mus 88] G. Musiol, J. Ranft, R. Reif, D. Seeliger; *Kern- und Elementarteilchenphysik*, Verlag Chemie, New York, Cambridge, Basel (1988)

- [Nai 89] Ya Nai-Qui, U. Baltensperger, H. W. Gäggeler, D. T. Jost, U. W. Scherer, J. V. Kratz, S. Zauner, H. P. Zimmermann, M. Schädel, W. Bröchle, Ch. Lienert, A. Türler, C. M. Gannett, K. E. Gregorich, H. L. Hall, R. A. Henderson, D. M. Lee, M. J. Nurmiä, D. C. Hoffman; GSI Scientific Report 1988, **GSI-89-1**, 14 (1989)
- [Nin 92] V. Ninov, Dissertation TH Darmstadt, **GSI-92-19** (1992)
- [Nör 81] W. Nörenberg, Phys. Lett. **104B**, 107 (1981)
- [Oga 75] Yu. T. Oganessian, A. S. Iljinov, A. G. Tretyakov; Nucl. Phys. **A239**, 353 (1975)
- [Ore 79] J. Orear; Physik, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1979)
- [Org81] Organikum, 2. Nachdruck der 15. Aufl, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1981)
- [Pal 71] E. S. Palshin, A. V. Davidov, P. N. Palei, L. A. Iwanova, W. I. Wernadsky; BMBW-FBK-71-17 36/1 (1971), zitiert in [Gme 77]
- [Ped 87] J. D. Pedrosa de Jesus in:
G. Wilkinson (Hrsg.), Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 2, S. 497ff; Pergamon Press, Oxford, New York, (1987)
- [Per 91] V. Pershina, W.-D. Sepp, B. Fricke; GSI Scientific Report, **GSI-91-1**, 274 (1991)
- [Per 91a] V. Pershina, W.-D. Sepp, B. Fricke, A. Rosen; J. Chem. Phys., in Druck
- [Per 91b] V. Pershina, W.-D. Sepp, B. Fricke, D. Kolb, M. Schädel; J. Chem. Phys., im Druck
- [Per 91c] V. Pershina, W.-D. Sepp, T. Bastug, B. Fricke, G. Ionova; J. Chem. Phys., im Druck
- [Per 89] H. Persson, G. Skarnemark, M. Skälberg, M. Alstad, J. O. Liljenzin, G. Bauer, F. Haberberger, N. Kaffrell, J. Rogowski, N. Trautmann; Radiochimica Acta **48**, 177 (1989)
- [Pit 79] K. S. Pitzer, Acct. Chem. Res **12**, 271 (1979)
- [Pla 89] R. Planeta, K. Kwiatkowski, S. H. Zhou, V. E. Viola, H. Breuer, M. A. McMah-an, J. Randrup, A. C. Mignerey; Phys. Rev. **C39**, 1197 (1989)
- [Pyy 79] P. Pyykkö, J. P. Desclaux, Acct. Chem. Res **12**, 276 (1979)
- [Rei 86] F. J. Reischmann, B. Rumler, N. Trautmann, G. Herrmann; Radiochim. Acta **39**, 185 (1986)

- [Rei 82] W. Reisdorf, F. P. Heßberger, K. D. Hildenbrand, S. Hofmann, G. Münzenberg, K.-H. Schmitt, J. H. R. Schneider, W. F. W. Schneider, K. Sümmerer, G. Wirth, J. V. Kratz, K. Schlitt; *Phys. Rev. A* **376**, 1811 (1982)
- [Rei 92] GSI-Version von Alice (M. Plann, F. Plasil; *Phys. Rev. Lett.* **29**, 303 (1972))
HIVAP, W. Reisdorf, M. Schädel; *Z. Phys. A* **343**, 47 (1992)
- [Rei 92] W. Reisdorf, J. V. Kratz, R. Bellwied, W. Bröchle, H. Keller, K. Lützenkirchen, M. Schädel, K. Sümmerer, G. Wirth; *Z. Phys. A* **342**, 411 (1992)
- [Reu 83] U. Reus, W. Westmeyer; *At. Data Nucl. Data. Tables* **29**, 1 (1983)
- [Rum 89] B. Rumler, N. Trautmann, G. Herrmann, *Radiochim. Acta* **47**, 91 (1989)
- [Rut 08] E. Rutherford, H. Geiger; *Proc. Roy. Soc Vol LXXXI-A*, 141 (1908)
- [Scä 77] M. Schädel, N. Trautmann, G. Herrmann; *Radiochim. Acta* **24**, 27 (1977)
- [Scä 89] M. Schädel, W. Bröchle, E. Jäger, E. Schimpf, J. V. Kratz, U. W. Scherer, H. P. Zimmermann, *Radiochim. Acta* **48**, 171 (1989)
- [Scä 89a] M. Schädel, Preprint **GSI-89-72**, (1989)
- [Scä 92] M. Schädel, W. Bröchle, E. Schimpf, H. P. Zimmermann, M. K. Goyer, J. V. Kratz, N. Trautmann, H. Gägeler, D. Jost, J. Kovacs, U. W. Scherer, A. Weber, K. E. Gregorich, A. Türler, K. R. Czerwinski, N. J. Hannink, B. Kadkhodayan, D. M. Lee, M. J. Nurmi, D. C. Hoffman; GSI-Preprint **GSI-92-04** (1992) und *Radiochim. Acta* **57**, 85 (1992)
- [Sch 64] H. L. Scherff, G. Herrmann; *Z. Elektrochem.* **64**, 1022 (1964)
- [Sch 66] H. L. Scherff, G. Herrmann; *Radiochim. Acta* **6**, 53 (1966)
- [Sce 88] U. W. Scherer, J. V. Kratz, M. Schädel, W. Bröchle, K. E. Gregorich, R. A. Henderson, D. Lee, M. Nurmi, D. C. Hoffman; *Inorg. Chim Acta* **146**, 249 (1986)
- [Sce 89] U. W. Scherer, Dissertation Universität Mainz, **GSI-89-19** (1989)
- [Sce 90] U. W. Scherer, W. Bröchle, M. Brügger, C. Frink, H. Gägeler, G. Herrmann, J. V. Kratz, K. J. Moody, M. Schädel, K. Sümmerer, N. Trautmann, G. Wirth; *Z. Phys. A* **335**, 421 (1990)
- [Scm 84] K.-H. Schmidt, C. C. Sahm, K. Pielenz, H.-G. Clerc; *Z. Phys A* **316**, 19 (1984)
- [Scö 91] A. Schönfeld, Diplomarbeit Universität Mainz, 1991
- [Sea 91] G. T. Seaborg, The Origin of the Actinide Concept, **LBL-31179** (1991)

- [Sha 76] R. D. Shannon; *Acta Cryst.* **A 32**, 751 (1976)
- [Shi 84] F. Shiraishi, Y. Takami, M. Hosoe, *Nucl. Instr. and Meth.* **226**, 107 (1984)
- [Sik68] T. Sikkeland, A. Ghiorso, M. Nurmia; *Phys. Rev.* **172**, 1232 (1968)
- [Smi 56] H. L. Smith, D. C. Hoffman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 243 (1956)
- [Soh 85] H. Sohlbach, H. Freiesleben, P. Braun-Munzinger, W. F. W. Schneider, D. Schüll, B. Kohlmeyer, M. Marinescu, F. Pühlhofer; *Phys. Lett.* **153 B**, 386 (1985)
- [Suk 74] H. C. Suk, J. E. Crawford, R. B. Moore, *Nucl. Phys.* **A 218**, 418 (1974)
- [Swi 81] W. J. Swiatecki, *Phys. Scr.* **24**, 113 (1981)
- [Swi 82] W. J. Swiatecki, *Nucl. Phys.* **A 376**, 275 (1982)
- [Tem 54] D. H. Templeton, C. H. Dauben; *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5237 (1954), zitiert in: R. D. Shannon, C. T. Prewitt; *Acta Cryst.* **B 25**, 925 (1969)
- [Tök 91] J. Töke, R. Planeta, W. U. Schröder, J. R. Huizenga; *Phys. Rev.* **C 44**, 390 (1991)
- [Thu 80] B. Thuma, H. Ewald, et al; GSI Annual Report 1979, **GSI-80-3**, 176 (1980)
- [Tra 69] N. Trautmann, R. Denig, G. Herrmann; *Radiochim. Acta* **11**, 168 (1969)
- [Tra 92] N. Trautmann, F. Haberberger; pers. Mitteilung (1992)
- [Tür 92] A. Türler, H. W. Gäggeler, K. E. Gregorich, H. Barth, W. Bröchle, K. R. Czerwinski, M. K. Gober, N. J. Hannink, R. A. Henderson, D. C. Hoffman, D. T. Jost, C. D. Kacher, B. Kadkhodayan, J. Kovacs, J. V. Kratz, S. A. Kreek, D. M. Lee, J. D. Leyba, M. J. Nurmia, M. Schädel, U. W. Scherer, E. Schimpf, D. Vermeulen, A. Weber, H. P. Zimmermann, I. Zvara; Konferenzbericht der MARC-II-Konferenz, Kona, Hawaii April 1991; Preprint **LBL-31442** und *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **160**, 327 (1992)
- [Van 84] R. Vandenbosch, A. Lazzarini, D. Leach, D.-K. Lock, A. Ray, A. Seamster; *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1964 (1984)
- [Vob 63] M. Vobecky, A. Mastalka; *Coll. Czechosl. Schem. Comm.* **28**, 709 (1963)
- [Vol 78] V. V. Volkov, A. G. Artyukh, G. F. Gridner, A. N. Mezentsev, V. L. Mikheev, A. Popesku, D. G. Popesku, A. M. Sukhov, L. P. Chelnokov; *Izvestiya Akad. Nauk SSSR, ser. fiz.* **42**, 2234 (1978)
- [Wac 82] W. Wach, K. Wittmaack; *Nucl. Instr. and Meth.* **194**, 113 (1982)

- [Wei 87] M. Weis, H. Ahrens, H. O. Denschlag, M. Fariwar, G. Herrmann, N. Trautmann; *Radiochim. Acta* **42**, 201 (1987)
- [Zha 81] G. Zhao, S. Luo, S. Yao, S. Yu; *Bunseki Kagaku* **31**, 63 (1981)
- [Zim 88] H. P. Zimmermann, Diplomarbeit Universität Mainz, 1988
- [Zim 90] H. P. Zimmermann, Inst. f. Kernchemie der Univ. Mainz, Jahresbericht 1989, **IKMz-90-1**, 2 (1990)
- [Zim 90a] H. P. Zimmermann, persönliche Mitteilung (1990)
- [Zim 92] H. P. Zimmermann, Dissertation Universität Mainz, **GSI-92-04** (1992)
- [Zim 92a] H. P. Zimmermann, M. K. Gober, J. V. Kratz, M. Schädel, W. Brühle, E. Schimpf, K. E. Gregorich, A. Türler, N. J. Hannink, K. R. Czerwinski, B. Kadkhodayan, D. M. Lee, M. J. Nurmiä, D. C. Hoffman, H. Gäggeler, D. Jost, J. Kovacs, U. W. Scherer, A. Weber; Preprint **GSI-92-26** und *Radiochimica Acta*, im Druck.
- [Zva 70] I. Zvara, V. Z. Belov, Yu. S. Korotkin, M. R. Shalayevisky, V. A. Shchegolev, M. Hussonois, B. A. Zager; JINR-Report **P-12-5120** May 15 (1970)
- [Zva 74] I. Zvara, V. Z. Belov, T. S. Zvarowa, Yu. S. Korotkin, M. R. Shalayevisky, V. A. Shchegolev, M. Hussonois, *Sov. Radiochem.* **16**, 709 (1974)
- [Zva 76] I. Zvara, V. Z. Belov, V. B. Domanov, M. R. Shalayevisky, *Sov. Radiochem.* **18**, 328 (1976)

Anhang A

Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von DIBC

Die Dielektrizitätskonstante (DK) eines Dielektrikums ist definiert als

$$\epsilon_s = \frac{C}{C_0} \quad (29)$$

Sie entspricht also dem Verhältnis der Kapazität eines mit dem Dielektrikum gefüllten Kondensators zu der eines leeren Kondensators gleicher Abmessungen. Bei der Bestimmung der DK von DIBC wurde ein Impedanzanalysator eingesetzt, mit dem man die dielektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Frequenz einer angelegten Wechselspannung untersuchen kann, um so zu Aussagen über die Struktur der untersuchten Substanzen zu gelangen.

Die dielektrische Verschiebung D in einem elektrischen Feld ist gegeben durch

$$D = \epsilon_r \epsilon_0 E \quad (30)$$

Hierin ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, E die Feldstärke und ϵ_r die komplexe Dielektrizitätszahl:

$$\epsilon_r = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (31)$$

ϵ' ist ein Maß für die Schwächung des Feldes im Dielektrikum, während ϵ'' ein Maß für die Phasenverschiebung zwischen dem elektrischen Feld und der dielektrischen Verschiebung ist. Die Abhängigkeit von ϵ' und ϵ'' von der Frequenz ω ist gegeben durch

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{und} \quad \epsilon'' = \omega\tau \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (32)$$

mit ϵ_s : statische Dielektrizitätskonstante

ϵ_∞ : $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon' = n^2$

τ : Relaxationszeit

ω : Frequenz

n : Brechungsindex

Für kleine Frequenzen geht ϵ' in die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_s über. Dies wird in Abb. 55 deutlich. Dort ist die Abhängigkeit von ϵ' und ϵ'' vom Logarithmus der Frequenz qualitativ dargestellt.

Die Messung erfolgte in einem Plattenkondensator, der aus zwei vergoldeten Stahlplatten besteht. Der Abstand wird durch zwei Glasfasern von $50 \mu\text{m}$ Stärke eingestellt. Das Schaltbild der Apparatur ist in Abb. 56 wiedergegeben.

Die Generatorspannung V_g verursacht einen Strom I_s , der durch den Probenkondensator und den dazu in Reihe geschalteten Widerstand R_r fließt. Ein variabler Amplituden-Phasen-Oszillator legt an R_r eine Spannung V_r mit der gleichen Frequenz wie V_g an, dabei

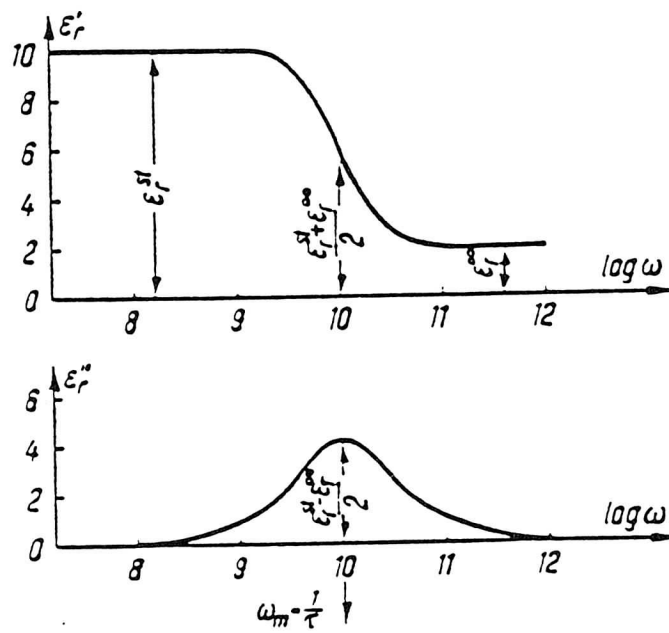


Abbildung 55: Abhängigkeit von ϵ' und ϵ'' vom Logarithmus der Frequenz der angelegten Wechselspannung nach [Koh 68].

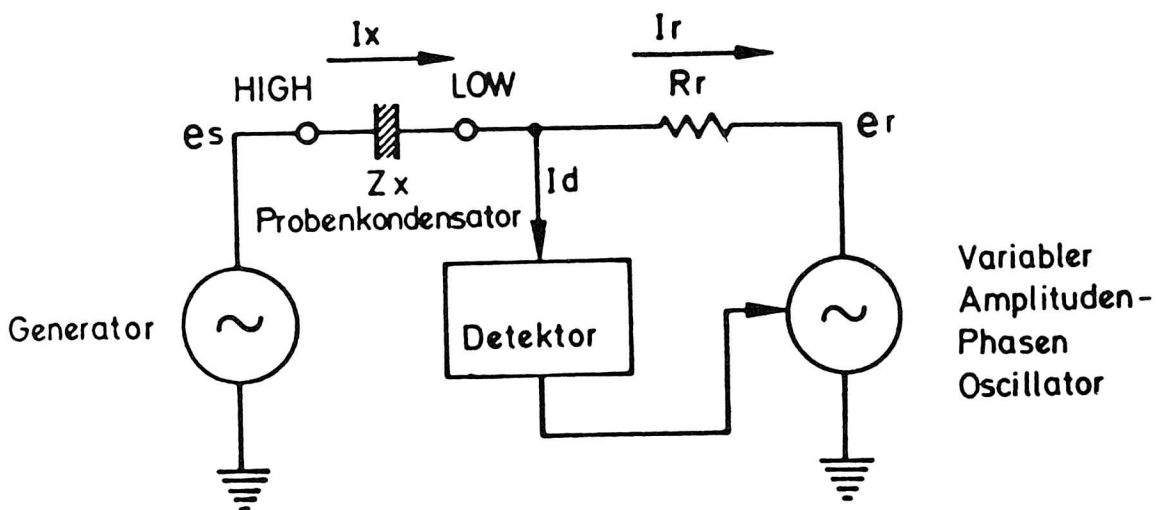


Abbildung 56: Prinzipschaltbild des Impedanzanalysators HP428A [Scö 91]

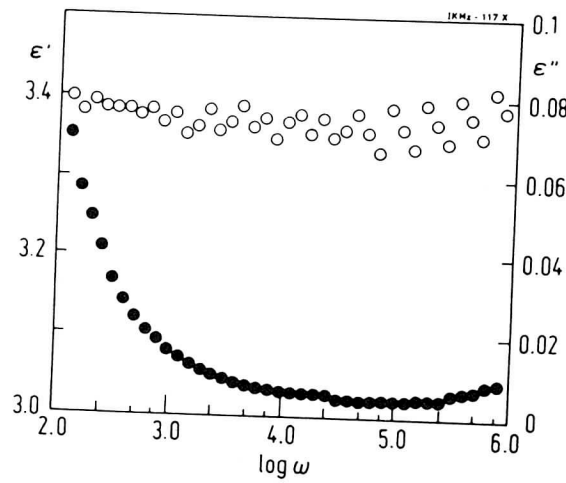


Abbildung 57: ϵ' (○) und ϵ'' (●) von DIBC als Funktion von $\log \omega$ im Frequenzbereich 100 Hz bis 1 MHz.

fließt der Strom I_r . Die resultierenden Ströme werden abgeglichen und man erhält für die Impedanz Z_s des Probenkondensators

$$Z_s = R_r \frac{V_g}{V_r} \quad (33)$$

Gleichzeitig ist Z definiert als

$$Z = R_s + \frac{1}{i\omega C_s} \quad (34)$$

wenn man den Probenkondensator durch eine Reihenschaltung von ohm'schem (R_s) und kapazitivem (C_s) Widerstand darstellt. Für die dielektrischen Größen gilt dann:

$$\epsilon' = \frac{C_s}{C_0} \frac{1}{1 + (\tan \delta)^2} \quad \text{und} \quad \epsilon'' = \frac{C_s}{C_0} \frac{\omega R_s}{1 + (\tan \delta)^2} \quad (35)$$

wobei $\tan \delta = R_s \omega C_s$ ist [Koh 68].

Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 57 dargestellt. Man erhält für die Dielektrizitätskonstante einen Wert von 3.4 als Grenzwert für ϵ' bei niedrigen Frequenzen. Eine zweite Messung bei noch niedrigeren Frequenzen bis 10^{-2} Hz ergab keine signifikanten Veränderungen mehr.

Anhang B: Tabellen

1 Hahnium:

1.1 Liste aller α -Ereignisse der Strahlzeit 1990

Insgesamt wurden bei den 1990 durchgeführten Versuchen zum chemischen Verhalten des Hahniums 82 α -Ereignisse zwischen 8.3 und 8.75 MeV registriert. Zwei davon hatten Lebensdauern über 240 s, so daß 80 Ereignisse verbleiben, die dem Zerfall von $^{262,263}\text{Ha}$ und $^{258,259}\text{Lr}$ zugeordnet werden können. Die Ereignisse # 3 und 4 stammen aus dem ersten Teil von Run B, wo wegen Problemen mit dem Datenaufnahmesystem keine Speicherung auf Band erfolgte. Die angegebenen Energien wurden on-line abgelesen. Mütter und Töchter korrelierter Paare sind mit „m“ und „d“ gekennzeichnet, die Numerierung bezieht sich auf den jeweiligen Run. Um die Zuordnung zu erleichtern, sind in der folgenden Tabelle noch einmal die einzelnen Chemieruns zusammengestellt:

Run	Chemie	Run	Chemie
A	DIBC, Nb + Pa	H	TIOA, Pa + Pa
B	DIBC, Aceton	I	TIOA, Pa + Pa
C	DIBC, Nb-Fraktion	J	DIBC, Nb-Fraktion
D	DIBC, Pa-Fraktion	K	α -HIB, 99 MeV
E	DIBC, Aceton	L	α -HIB, PIPS
F	TIOA, Nb + Pa	M	α -HIB, 93 MeV; ^{263}Ha -Prod.
G	TIOA, Pa + Pa		

Dabei bedeutet Pa + Pa bei den TIOA-Runs, daß eine frühe und eine späte Protactiniumfraktion eluiert wurden. Die Ereignisse aus Run L und M sind in den entsprechenden Kapiteln tabelliert und werden hier nicht mehr aufgeführt.

#	Run	Det	E_α [MeV]	t[s]	Bemerkungen
1	A	8	8.642	710.68	t zu lang!
2	A	7	8.713	69.48	
3	B	3	8.50	?.??	
4	B	7	8.48	?.??	
5	B	9	8.512	1.35	file kaputt file kaputt noise?
6	B	4	8.572	6.55	
7	B	10	8.432	3.23	
8	E	3	8.451	6.55	
9	E	5	8.543	0.05	^{263}Ha
10	C	7	8.340	4.15	
11	C	7	8.455	144.95	
12	F	7	8.706	49.90	
13	F	7	8.647	52.53	m1
14	F	5	8.684	25.03	d1
15	F	9	8.744	27.32	^{263}Ha
16	F	5	8.672	111.57	
17	G	7	8.609	85.87	
18	G	1	8.396	7.72	
19	G	5	8.672	47.62	^{263}Ha
20	G	3	8.687	34.72	
21	G	1	8.451	2.68	
22	G	7	8.679	30.12	
23	G	5	8.714	52.83	^{263}Ha
24	G	7	8.370	71.92	
25	G	7	8.676	208.23	
26	H	1	8.618	117.85	
27	I	4	8.548	21.43	noisy
28	I	2	8.719	157.22	
29	I	1	8.468	21.32	
30	I	8	8.490	42.25	
31	I	1	8.458	9.07	m1
32	I	4	8.593	113.18	
33	I	5	8.582	7.80	
34	I	5	8.666	10.87	
35	I	2	8.599	143.12	d1
36	I	3	8.723	94.78	KCl-Jet
37	J	6	8.684	135.50	
38	J	4	8.353	195.43	
39	J	6	8.620	209.15	
40	J	4	8.489	35.92	KBr-Jet

#	Run	Det	E _α [MeV]	t[s]	Bemerkungen
41	K	4	8.596	125.33	
42	K	9	8.670	85.58	m1
43	K	9	8.560	99.03	d1
44	K	7	8.624	21.77	
45	K	4	8.454	28.83	
46	K	6	8.692	82.62	
47	K	5	8.660	9.90	
48	K	1	8.431	36.82	m2
49	K	1	8.643	37.57	d2
50	K	4	8.536	44.42	
51	K	5	8.640	59.12	
52	K	7	8.428	148.70	
53	K	6	8.469	60.58	m3 ?
54	K	6	8.536	83.83	d3 ? Δt !!
55	K	8	8.483	18.05	m4
56	K	8	8.650	18.68	d4
57	K	6	8.286	128.02	²⁶³ Ha
58	K	7	8.612	42.07	
59	K	7	8.624	7.10	
60	K	8	8.433	13.83	
61	K	8	8.603	15.15	
62	K	6	8.553	44.05	
63	K	5	8.563	37.68	m5
64	K	5	8.682	42.35	d5
65	K	8	8.650	21.22	
66	K	9	8.477	59.73	m6
67	K	9	8.570	69.13	d6
68	K	8	8.511	29.28	m7
69	K	8	8.638	29.50	d7
70	K	6	8.318	13.05	²⁶³ Ha
71	K	2	8.541	9.83	
72	K	1	8.673	51.67	
73	K	1	8.501	43.15	
74	K	4	8.623	22.83	m8
75	K	4	8.588	26.12	d8
76	K	1	8.606	78.08	
77	K	8	8.473	416.35	8.49MeV ? t zu lang!
78	K	7	8.669	74.38	
79	K	9	8.610	105.47	
80	K	4	8.454	64.07	m9
81	K	4	8.648	80.58	d9
82	K	6	8.618	77.27	

1.2 Liste aller Spaltungen der Strahlzeit 1990

Von den 59 beobachteten Spaltungen mit Lebensdauern unter 240 s wurden drei aussortiert, da sie in Koinzidenz mit elektronischen Störungen in anderen Detektoren auftraten, so daß nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, ob es sich um Artefakte handelt. Ereignis # 36 wurde mit einbezogen, da seine Lebensdauer nur geringfügig über der - willkürlich gesetzten - Grenze von 240 s liegt.

#	Run	Det	E [MeV]	t[s]	Bemerkungen
1	A	7	106.9	86.33	
2	A	3	53.42	98.98	
3	A	3	57.47	12.30	
4	A	5	120.00	4.25	
5	A	10	96.92	55.88	
6	B	9	70.54	41.73	
7	B	7	117.86	47.90	
8	B	4	89.43	1.17	
9	E	4	107.66	159.23	
10	E	5	126.54	218.93	
11	E	3	60.52	1.35	
12	E	4	112.31	60.23	
13	C	9	71.46	44.07	
14	C	3	54.42	1.55	
15	D	8	109.99	100.20	
16	F	7	101.27	0.63	noise!
17	F	7	61.03	2.13	noise!
18	F	3	79.75	0.80	
19	F	3	54.25	12.82	
20	F	9	102.92	12.35	noise!
21	G	7	75.01	58.52	
22	G	2	118.16	193.50	
23	I	2	122.61	24.77	
24	I	2	90.88	25.95	
25	I	1	62.65	19.78	
26	I	6	123.26	6.48	
27	I	3	68.65	32.48	
28	I	6	127.16	50.28	
29	I	7	114.94	74.07	
30	I	2	64.76	92.18	
31	I	4	86.19	67.10	
32	I	1	93.05	0.00	
33	I	8	113.82	65.48	
34	I	2	110.71	39.45	
35	I	8	106.67	103.95	

#	Run	Det	E_{α} [MeV]	t[s]	Bemerkungen
36	J	8	100.36	246.62	KCl-Jet, lang
37	K	7	95.03	19.48	
38	K	5	101.07	79.62	
39	K	2	97.07	3.38	
40	K	7	103.58	6.02	
41	K	9	87.29	73.48	
42	K	2	98.72	41.45	
43	K	4	99.07	17.82	
44	K	5	102.46	210.35	
45	K	6	96.05	30.73	
46	K	4	107.40	42.18	
47	K	8	68.47	48.47	
48	K	7	111.02	86.72	
49	K	1	115.48	71.53	
50	K	5	86.50	11.73	
51	K	5	94.04	3.73	
52	K	5	96.51	92.83	
53	K	6	69.43	43.28	
54	K	1	125.20	4.32	
55	K	8	126.65	41.80	
56	K	4	95.13	19.15	
57	K	2	71.53	60.22	
58	K	2	109.84	6.12	
59	K	9	94.80	25.90	

1.3 Liste der korrelierten Paare aller bisherigen Strahlzeiten

In der folgenden Liste sind alle korrelierten Paare der bis zum Ende dieser Arbeit durchgeführten Hahnium-Strahlzeiten zusammengefaßt. Die Energien der Mütter liegen zwischen 8.34 und 8.70 MeV, die der Töchter zwischen 8.52 und 8.75 MeV. Die vier 1988 beobachteten Paare mit Energien der Mütter unter 8.4 MeV können vom Zerfall von $^{263}\text{Ha}/^{259}\text{Lr}$ stammen. Mit „random?“ gekennzeichnete Paare haben Korrelationsdauern, die sehr lang in Bezug auf die Halbwertszeit des ^{259}Lr , $3.92^{+0.35}_{-0.31}\text{s}$ [Gre 91] sind. Die Daten für die TIOA-Versuche '88 wurden [Kra 89] entnommen, die für die Glaschemie stammen aus [Gre 88].

Experiment	#	$E_{\alpha}(\text{Mutter})$	t_m [s]	$E_{\alpha}(\text{Tochter})$	t_{korrr} [s]	Bemerkung
Glaschemie 1987	1	8.640	10.03	8.752	4.453	
	2	8.533	131.87	8.636	0.08	
	3	8.681	10.82	8.661	3.40	
	4	8.437	4.12	8.603	2.02	
	5	8.681	2.55	8.611	7.88	
TiOA-Chemie 1988	6	8.361	20.63	8.531	15.79	$^{263}\text{Ha}/^{259}\text{Lr}?$
	7	8.665	25.80	8.571	11.10	
	8	8.460	39.68	8.659	0.24	
	9	8.509	149.73	8.562	7.24	
	10	8.344	2.77	8.577	11.60	$^{263}\text{Ha}/^{259}\text{Lr}?$
	11	8.513	88.60	8.641	2.45	
	12	8.397	157.22	8.664	3.61	$^{263}\text{Ha}/^{259}\text{Lr}?$
	13	8.455	1.50	8.593	7.07	
	14	8.689	21.53	8.656	19.69	random ?
	15	8.479	10.67	8.596	6.81	
	16	8.465	23.62	8.592	13.26	
	17	8.357	23.40	8.521	2.65	$^{263}\text{Ha}/^{259}\text{Lr}?$
	18	8.406	49.55	8.570	0.03	
	19	8.605	146.87	8.655	9.21	
	20	8.476	1.77	8.461	21.18	random ?
TiOA-Chemie 1990	21	8.706	49.90	8.647	2.63	
	22	8.582	7.80	8.666	3.07	
α -HIB-Chemie 1990	23	8.670	85.58	8.560	13.45	
	24	8.431	36.82	8.643	0.75	
	25	8.469	83.83	8.536	23.25	random ?
	26	8.483	18.05	8.650	0.63	
	27	8.563	37.68	8.682	4.67	
	28	8.477	59.73	8.570	9.40	
	29	8.511	29.28	8.638	0.22	
	30	8.623	22.83	8.588	3.29	
	31	8.454	64.07	8.648	16.51	

2 Bildungsquerschnitte für die Lanthaniden und Yttrium in der Reaktion $^{51}\text{V} + ^{197}\text{Au}$

Bei der niedrigen Energie ($E = B$) wurden zwei Bestrahlungen durchgeführt, bei denen eine Trennung der Lanthaniden stattfand. In der ersten (VAU 1) wurden sowohl das integrale Spektrum als auch die einzelnen Fraktionen ausgewertet. Bei der zweiten wurden beide Folienhälften aufgearbeitet, da es bei der ersten Trennung technische Schwierigkeiten gab. Von dieser Trennung (VAU2a) wurden nur die Daten für das Yttrium und die beiden letzten Fraktionen ausgewertet. Die Daten der zweiten Folienhälfte sind unter VAU2b aufgelistet.

Die dritte Bestrahlung, VAU3, wurde bei der erhöhten Einschußenergie ($E = B + 25\text{MeV}$) durchgeführt. Hier sind bereits die gewichteten Mittelwerte aus dem integralen Spektrum und den Spektren der Einzelfraktionen angegeben. In den Tabellen bedeuten:

σ_{unkorr}	Querschnitt mit Berücksichtigung von chemischer Ausbeute, Nachweiswahrscheinlichkeiten etc. <i>ohne</i> Vorläuferkorrektur.
σ_{korrr}	Querschnitt mit Vorläuferkorrektur. Ist hier kein Wert angegeben, so wird das Nuklid unabhängig gebildet.
voll kum.	Bei Nukliden, die aus einem isomeren Zustand nachgebildet werden, war der Vorläufer bei Meßbeginn vollständig zerfallen.
lower limit	Der Querschnitt eines oder mehrerer Vorläufer ist nicht bekannt, oder ein oder mehrere isomere Zustände des Isotops wurden nicht beobachtet.
$\sigma_{\text{prec}} = 0$	Der Querschnitt des Vorläufers kann vernachlässigt werden, so daß das Nuklid wie ein unabhängig gebildeter Kern behandelt werden kann.

Zur Bestimmung der chemischen Ausbeuten von Yttrium und Promethium aus den integralen Spektren wurden die unabhängig gebildeten Isotope ^{90m}Y und ^{144}Pm benutzt.

2.1 Bestrahlung bei E + B:

2.1.1 VAU 1: Integrales Spektrum

Isotop	Vorläufer	σ_{unkorr} [mb]	σ_{korr} [mb]	Bemerkungen
^{87g}Y	$^{87m}\text{Y}, ^{87g}\text{Zr}$	$2.10\text{E-}02 \pm 5.76\text{E-}03$	$1.32\text{E-}02 \pm 6.00\text{E-}03$	lower limit
^{88}Y	^{88}Zr	$6.19\text{E-}02 \pm 3.32\text{E-}03$	$6.14\text{E-}02 \pm 3.61\text{E-}03$	
^{90m}Y	-	$1.79\text{E-}01 \pm 1.19\text{E-}02$		
^{92}Y	^{92}Sr	$1.63\text{E-}01 \pm 5.00\text{E-}02$	$1.25\text{E-}01 \pm 5.26\text{E-}02$	
^{167}Lu	^{167}Hf	$2.80\text{E-}02 \pm 7.55\text{E-}03$	$2.76\text{E-}02 \pm 7.95\text{E-}03$	voll kum. voll kum. voll kum.
^{169g}Lu	$^{169m}\text{Lu}, ^{169}\text{Hf}$	$8.88\text{E-}02 \pm 1.83\text{E-}02$	$8.76\text{E-}02 \pm 1.94\text{E-}02$	
^{171g}Lu	$^{171m}\text{Lu}, ^{171}\text{Hf}$	$2.93\text{E-}01 \pm 1.83\text{E-}02$	$2.84\text{E-}01 \pm 1.92\text{E-}02$	
^{172g}Lu	^{172m}Lu	$1.44\text{E-}01 \pm 1.41\text{E-}02$	$1.44\text{E-}01 \pm 1.53\text{E-}02$	
^{173}Lu	^{173}Hf	$4.21\text{E-}01 \pm 6.95\text{E-}01$	$3.86\text{E-}01 \pm 7.17\text{E-}02$	
^{166}Yb	$^{166m1,m2,g}\text{Lu}$	$4.42\text{E-}02 \pm 5.65\text{E-}03$	$4.37\text{E-}02 \pm 5.95\text{E-}03$	voll kum.
^{169g}Yb	$^{169m}\text{Yb}, ^{169g}\text{Lu}$	$2.58\text{E-}01 \pm 3.07\text{E-}02$	$2.44\text{E-}01 \pm 3.23\text{E-}02$	
^{167}Tm	^{167}Yb	$2.96\text{E-}01 \pm 2.43\text{E-}02$	$2.12\text{E-}01 \pm 2.61\text{E-}02$	
^{168}Tm	-	$1.10\text{E-}01 \pm 1.20\text{E-}02$		
^{155}Dy	^{155}Ho	$1.62\text{E-}02 \pm 5.44\text{E-}03$	$1.46\text{E-}02 \pm 5.66\text{E-}03$	
^{157}Dy	^{157}Ho	$8.99\text{E-}02 \pm 1.73\text{E-}02$	$6.07\text{E-}02 \pm 1.78\text{E-}02$	
^{155}Tb	^{155}Dy	$1.30\text{E-}01 \pm 1.78\text{E-}02$	$1.13\text{E-}01 \pm 1.91\text{E-}02$	lower limit
^{156g}Tb	$^{156m1,m2}\text{Tb}$	$7.39\text{E-}02 \pm 1.26\text{E-}02$		
^{153}Gd	^{153}Tb	$8.66\text{E-}02 \pm 2.16\text{E-}02$	$8.17\text{E-}02 \pm 2.28\text{E-}02$	
^{148}Eu	-	$8.03\text{E-}02 \pm 5.14\text{E-}03$		
^{144}Pm	-	$1.11\text{E-}01 \pm 2.94\text{E-}02$		
^{138m}Pr	-	$4.91\text{E-}02 \pm 1.55\text{E-}02$		lower limit
^{137m}Ce	-	$8.71\text{E-}02 \pm 1.16\text{E-}02$		
^{141}Ce	^{141}La	$4.95\text{E-}02 \pm 4.49\text{E-}03$	$4.84\text{E-}02 \pm 4.67\text{E-}03$	

2.1.2 VAU1: Einzelfraktionen

Isotop	Vorläufer	σ_{unkorr} [mb]	σ_{korrr} [mb]	Bemerkungen
^{86g}Y	$^{86m}\text{Y}, ^{86}\text{Zr}$	$4.04\text{E-}03 \pm 1.16\text{E-}03$	$3.96\text{E-}03 \pm 1.22\text{E-}03$	voll kum.
^{87g}Y	$^{87m}\text{Y}, ^{87g}\text{Zr}$	$2.11\text{E-}02 \pm 1.88\text{E-}03$	$1.05\text{E-}02 \pm 1.95\text{E-}03$	
^{87m}Y	^{87g}Zr	$2.19\text{E-}02 \pm 4.77\text{E-}03$	$2.04\text{E-}02 \pm 4.97\text{E-}03$	
^{90m}Y	-	$8.79\text{E-}02 \pm 1.89\text{E-}02$		lower limit
^{169g}Lu	$^{169m}\text{Lu}, ^{169}\text{Hf}$	$6.30\text{E-}02 \pm 1.16\text{E-}02$	$6.10\text{E-}02 \pm 1.22\text{E-}02$	voll kum.
^{170}Lu	^{170}Hf	$1.23\text{E-}01 \pm 1.69\text{E-}02$	$1.19\text{E-}01 \pm 1.80\text{E-}02$	
^{171g}Lu	$^{171m}\text{Lu}, ^{171}\text{Hf}$	$2.65\text{E-}02 \pm 2.68\text{E-}02$	$2.52\text{E-}01 \pm 2.82\text{E-}02$	voll kum.
^{172g}Lu	^{172m}Lu	$1.63\text{E-}01 \pm 1.71\text{E-}02$	$1.63\text{E-}01 \pm 1.77\text{E-}02$	voll kum.
^{173}Lu	^{173}Hf	$4.12\text{E-}01 \pm 1.37\text{E-}01$	$3.65\text{E-}01 \pm 1.44\text{E-}01$	
^{166}Yb	$^{166m1,m2,g}\text{Lu}$	$3.66\text{E-}02 \pm 3.47\text{E-}03$	$3.59\text{E-}02 \pm 3.65\text{E-}03$	
^{169g}Yb	$^{169m}\text{Yb}, ^{169g}\text{Lu}$	$1.99\text{E-}01 \pm 1.85\text{E-}02$	$1.95\text{E-}01 \pm 1.90\text{E-}02$	voll kum.
^{165}Tm	^{165}Yb	$1.25\text{E-}01 \pm 1.13\text{E-}02$	$1.12\text{E-}01 \pm 1.19\text{E-}02$	
^{166}Tm	^{166}Yb	$1.10\text{E-}01 \pm 9.83\text{E-}02$	$0.95\text{E-}01 \pm 1.06\text{E-}01$	
^{167}Tm	^{167}Yb	$3.08\text{E-}01 \pm 1.94\text{E-}02$	$2.19\text{E-}01 \pm 2.05\text{E-}02$	
^{168}Tm	-	$9.11\text{E-}02 \pm 1.35\text{E-}02$		
^{160}Er	^{160}Tm	$2.31\text{E-}02 \pm 3.23\text{E-}03$	$2.28\text{E-}02 \pm 3.47\text{E-}03$	
^{161}Er	^{161}Tm	$3.26\text{E-}02 \pm 6.88\text{E-}03$	$3.01\text{E-}02 \pm 7.17\text{E-}03$	
^{160m}Ho	^{160}Er	$2.01\text{E-}02 \pm 2.08\text{E-}03$	$1.18\text{E-}02 \pm 4.20\text{E-}03$	lower limit
^{161g}Ho	$^{161m}\text{Ho}, ^{161}\text{Er}$	$3.19\text{E-}01 \pm 5.46\text{E-}02$	$2.58\text{E-}01 \pm 5.86\text{E-}02$	voll kum.
^{155}Dy	^{155}Ho	$1.85\text{E-}02 \pm 2.10\text{E-}03$	$1.66\text{E-}02 \pm 2.26\text{E-}03$	
^{157}Dy	^{157}Ho	$8.08\text{E-}02 \pm 1.52\text{E-}02$	$4.95\text{E-}02 \pm 1.71\text{E-}02$	
^{151g}Tb	$^{151m}\text{Tb}, ^{151}\text{Dy}$	$2.94\text{E-}03 \pm 7.83\text{E-}04$	$2.93\text{E-}03 \pm 8.41\text{E-}04$	lower limit
^{152g}Tb	$^{152m}\text{Tb}, ^{152}\text{Dy}$	$9.55\text{E-}03 \pm 1.03\text{E-}03$	$9.16\text{E-}03 \pm 1.15\text{E-}03$	lower limit
^{153}Tb	^{153}Dy	$3.22\text{E-}02 \pm 3.49\text{E-}03$	$3.10\text{E-}02 \pm 3.79\text{E-}03$	
^{154g}Tb	$^{154m1}\text{Tb}$	$6.24\text{E-}02 \pm 7.43\text{E-}03$	$5.51\text{E-}02 \pm 8.00\text{E-}03$	
$^{154m1}\text{Tb}$	$^{154m2}\text{Tb}$	$4.53\text{E-}02 \pm 7.89\text{E-}03$	$4.53\text{E-}02 \pm 8.30\text{E-}03$	Kein $^{154m2}\text{Tb}$
^{155}Tb	^{155}Dy	$1.20\text{E-}01 \pm 1.56\text{E-}02$	$1.09\text{E-}01 \pm 1.70\text{E-}02$	
^{156g}Tb	$^{156m1,m2}\text{Tb}$	$7.82\text{E-}02 \pm 9.38\text{E-}03$		lower limit
^{149}Gd	$^{149m,g}\text{Tb}, ^{153}\text{Dy}$	$1.93\text{E-}02 \pm 4.06\text{E-}03$	$1.92\text{E-}02 \pm 4.23\text{E-}03$	
^{153}Gd	^{153}Tb	$1.33\text{E-}01 \pm 2.09\text{E-}02$	$1.26\text{E-}01 \pm 2.25\text{E-}02$	

Isotop	Vorläufer	σ_{unkorr} [mb]	σ_{korrr} [mb]	Bemerkungen
¹⁴⁶ Eu	¹⁴⁶ Gd	5.69E-03 ± 8.70E-04	5.69E-03 ± 9.45E-04	
¹⁴⁸ Eu	-	2.08E-02 ± 2.88E-03		
¹⁴³ Pm	^{143m,g} Sm	1.10E-01 ± 3.17E-02	1.09E-01 ± 3.44E-02	lower limit
¹⁴⁴ Pm	-	1.27E-01 ± 1.06E-02		
¹⁴⁷ Pm	¹⁴⁷ Nd	1.52E-01 ± 2.70E-02	1.49E-01 ± 3.19E-02	
^{148g} Pm	^{148m} Pm	3.79E-02 ± 6.34E-03	3.77E-02 ± 6.75E-03	
^{148m} Pm	-	6.36E-02 ± 9.90E-03		
¹⁵⁰ Pm	-	1.66E-02 ± 3.05E-03		
¹⁵¹ Pm	¹⁵¹ Nd	6.15E-03 ± 1.32E-03	5.84E-03 ± 1.38E-03	
^{139m} Nd	-	2.13E-02 ± 2.07E-03		lower limit
¹⁴⁷ Nd	¹⁴⁷ Pr	3.68E-02 ± 3.80E-03	3.53E-02 ± 3.96E-03	
^{138m} Pr	-	2.87E-02 ± 2.77E-03		lower limit
^{142g} Pr	^{142m} Pr	1.11E-01 ± 1.28E-02		voll kum.
¹³² Ce	¹³² Pr	1.57E-03 ± 1.46E-04	1.56E-03 ± 1.59E-04	
^{133g} Ce	¹³³ Pr	3.19E-03 ± 1.04E-03	3.19E-03 ± 1.09E-03	lower limit
¹³⁴ Ce	^{134A,B} Pr	3.60E-02 ± 8.08E-03	3.60E-02 ± 8.60E-03	
^{135g} Ce	^{135m} Ce, ¹³⁵ Pr	2.86E-02 ± 1.08E-02	2.78E-02 ± 1.13E-02	voll kum.
^{137m} Ce	-	8.68E-02 ± 1.90E-2		
^{139g} Ce	^{139m} Ce, ¹³⁹ Pr	1.90E-01 ± 1.78E-02	1.23E-01 ± 1.86E-02	voll .kum.
¹⁴¹ Ce	¹⁴¹ La	3.34E-02 ± 3.51E-03	3.22E-02 ± 3.82E-03	
¹³³ La	^{133m,g} Ce	6.35E-02 ± 3.52E-02	5.37E-02 ± 3.74E-02	
¹³⁵ La	^{135g} Ce	1.50E-01 ± 2.92E-02	1.11E-01 ± 3.04E-02	lower limit
¹⁴⁰ La	¹⁴⁰ Ba	5.61E-03 ± 9.28E-04	5.60E-03 ± 1.01E-03	

2.1.3 VAU 2a

Isotop	Vorläufer	σ_{unkorr} [mb]	σ_{korrr} [mb]	Bemerkungen
^{86g}Y	^{86m}Y , ^{86}Zr	$6.55\text{E-}03 \pm 1.73\text{E-}03$	$6.44\text{E-}03 \pm 1.88\text{E-}03$	voll kum.
^{87g}Y	^{87m}Y , ^{87g}Zr	$3.42\text{E-}02 \pm 1.54\text{E-}03$	$1.65\text{E-}02 \pm 1.73\text{E-}03$	
^{87m}Y	^{87g}Zr	$3.55\text{E-}02 \pm 3.41\text{E-}03 \pm$	$3.38\text{E-}02 \pm 3.55\text{E-}03$	
^{90m}Y	-	$1.43\text{E-}01 \pm 2.77\text{E-}02$		lower limit
^{93}Y	^{93}Sr	$7.71\text{E-}02 \pm 1.79\text{E-}02$	$7.22\text{E-}02 \pm 1.87\text{E-}02$	
^{153}Sm	^{153}Pm	$7.35\text{E-}03 \pm 1.16\text{E-}03$	$6.87\text{E-}03 \pm 1.23\text{E-}03$	
^{143}Pm	$^{143m,g}\text{Sm}$	$1.04\text{E-}01 \pm 1.88\text{E-}02$	$10.00\text{E-}01 \pm 2.04\text{E-}02$	lower limit
^{144}Pm	-	$1.31\text{E-}01 \pm 2.04\text{E-}02$		
^{148m}Pm	-	$7.00\text{E-}02 \pm 1.07\text{E-}02$		
^{149}Pm	^{149}Nd	$5.56\text{E-}02 \pm 3.19\text{E-}03$	$5.25\text{E-}02 \pm 3.46\text{E-}03$	
^{150}Pm	-	$1.84\text{E-}02 \pm 2.87\text{E-}03$		
^{151}Pm	^{151}Nd	$7.29\text{E-}03 \pm 1.48\text{E-}03$	$7.18\text{E-}03 \pm 1.56\text{E-}03$	
^{139m}Nd	-	$2.08\text{E-}02 \pm 2.54\text{E-}03$		lower limit
^{147}Nd	^{147}Pr	$3.54\text{E-}02 \pm 3.94\text{E-}03$	$3.46\text{E-}02 \pm 4.28\text{E-}03$	
^{138m}Pr	-	$3.13\text{E-}02 \pm 2.68\text{E-}03$		lower limit
^{142g}Pr	^{142m}Pr	$1.16\text{E-}01 \pm 9.21\text{E-}03$		voll kum.
^{132}Ce	^{132}Pr	$1.35\text{E-}03 \pm 2.76\text{E-}04$	$1.32\text{E-}03 \pm 2.94\text{E-}04$	lower limit
^{133g}Ce	^{133}Pr	$3.93\text{E-}03 \pm 5.40\text{E-}04$	$3.93\text{E-}03 \pm 5.87\text{E-}04$	
^{134}Ce	$^{134A,B}\text{Pr}$	$2.07\text{E-}02 \pm 4.83\text{E-}03$	$2.06\text{E-}02 \pm 5.04\text{E-}03$	
^{135g}Ce	^{135m}Ce , ^{135}Pr	$3.91\text{E-}02 \pm 4.63\text{E-}03$	$3.77\text{E-}02 \pm 4.87\text{E-}03$	voll kum.
^{137g}Ce	^{137m}Ce , ^{137}Pr	$6.64\text{E-}02 \pm 6.36\text{E-}03$	$4.24\text{E-}02 \pm 6.77\text{E-}03$	
^{137m}Ce	-	$1.19\text{E-}01 \pm 9.90\text{E-}03$		
^{139g}Ce	^{139m}Ce , ^{139}Pr	$2.57\text{E-}01 \pm 1.99\text{E-}02$	$1.76\text{E-}01 \pm 2.16\text{E-}02$	voll kum.
^{141}Ce	^{141}La	$4.37\text{E-}02 \pm 5.02\text{E-}03$	$4.26\text{E-}02 \pm 5.23\text{E-}03$	
^{143}Ce	^{143}La	$4.64\text{E-}03 \pm 7.43\text{E-}04$	$4.59\text{E-}03 \pm 7.90\text{E-}04$	
^{132g}La	^{132}Ce , ^{132m}La	$6.80\text{E-}03 \pm 8.64\text{E-}04$	$5.70\text{E-}03 \pm 9.39\text{E-}04$	voll kum.
^{133}La	$^{133m,g}\text{Ce}$	$4.01\text{E-}02 \pm 1.48\text{E-}02$	$3.52\text{E-}02 \pm 1.54\text{E-}02$	
^{135}La	^{135g}Ce	$1.07\text{E-}01 \pm 1.53\text{E-}02$	$7.95\text{E-}02 \pm 1.63\text{E-}02$	
^{140}La	^{140}Ba	$2.62\text{E-}03 \pm 4.22\text{E-}04$	$2.62\text{E-}03 \pm 4.40\text{E-}04$	

2.1.4 VAU 2b

Isotop	Vorläufer	σ_{unkorr} [mb]	σ_{korrr} [mb]	Bemerkungen
^{86g}Y	^{86m}Y , ^{86}Zr	$5.37\text{E-}03 \pm 1.30\text{E-}03$	$5.25\text{E-}03 \pm 1.37\text{E-}03$	voll kum.
^{87g}Y	^{87m}Y , ^{87g}Zr	$4.03\text{E-}02 \pm 5.14\text{E-}03$	$2.04\text{E-}02 \pm 5.59\text{E-}03$	
^{90m}Y	-	$9.47\text{E-}02 \pm 2.04\text{E-}02$		lower limit
^{169g}Lu	^{169m}Lu , ^{169}Hf	$6.22\text{E-}02 \pm 8.76\text{E-}03$	$6.04\text{E-}02 \pm 9.52\text{E-}03$	voll kum.
^{170}Lu	^{170}Hf	$1.34\text{E-}01 \pm 1.71\text{E-}02$	$1.29\text{E-}01 \pm 1.80\text{E-}02$	
^{171g}Lu	^{171m}Lu , ^{171}Hf	$2.43\text{E-}01 \pm 3.00\text{E-}02$	$2.24\text{E-}01 \pm 3.09\text{E-}02$	voll kum.
^{172g}Lu	^{172m}Lu	$1.35\text{E-}01 \pm 1.84\text{E-}02$	$1.34\text{E-}01 \pm 1.93\text{E-}02$	voll kum.
^{173}Lu	^{173}Hf	$4.08\text{E-}01 \pm 5.88\text{E-}02$	$3.27\text{E-}01 \pm 6.25\text{E-}02$	
^{166}Yb	$^{166m1,m2,g}\text{Lu}$	$3.70\text{E-}02 \pm 4.47\text{E-}03$	$3.61\text{E-}02 \pm 4.61\text{E-}03$	
^{169g}Yb	^{169m}Yb , ^{169g}Lu	$2.24\text{E-}01 \pm 2.47\text{E-}02$	$2.01\text{E-}01 \pm 2.60\text{E-}02$	voll kum.
^{165}Tm	^{165}Yb	$1.68\text{E-}01 \pm 1.86\text{E-}02$	$1.57\text{E-}01 \pm 1.93\text{E-}02$	
^{166}Tm	^{166}Yb	$1.63\text{E-}01 \pm 2.06\text{E-}02$	$1.63\text{E-}01 \pm 2.17\text{E-}02$	
^{167}Tm	^{167}Yb	$3.29\text{E-}01 \pm 1.54\text{E-}02$	$2.16\text{E-}01 \pm 1.61\text{E-}02$	
^{168}Tm	-	$1.34\text{E-}01 \pm 1.59\text{E-}02$		
^{173}Tm	^{173}Er	$1.49\text{E-}03 \pm 5.54\text{E-}04$	$1.46\text{E-}03 \pm 5.96\text{E-}04$	
^{160}Er	^{160}Tm	$2.68\text{E-}02 \pm 4.22\text{E-}03$	$2.62\text{E-}02 \pm 4.26\text{E-}03$	
^{161}Er	^{161}Tm	$6.27\text{E-}02 \pm 1.48\text{E-}02$	$5.91\text{E-}02 \pm 1.59\text{E-}02$	
^{160m}Ho	^{160}Er	$5.56\text{E-}02 \pm 6.83\text{E-}03$	$5.56\text{E-}02 \pm 6.97\text{E-}03$	lower limit
^{155}Dy	^{155}Ho	$1.54\text{E-}02 \pm 1.97\text{E-}03$	$1.44\text{E-}02 \pm 2.08\text{E-}03$	
^{157}Dy	^{157}Ho	$6.66\text{E-}02 \pm 7.09\text{E-}03$	$5.24\text{E-}02 \pm 7.36\text{E-}03$	
^{151g}Tb	^{151m}Tb , ^{151}Dy	$3.79\text{E-}03 \pm 9.55\text{E-}04$	$3.51\text{E-}03 \pm 1.04\text{E-}03$	lower limit
^{152g}Tb	^{152m}Tb , ^{152}Dy	$9.31\text{E-}03 \pm 2.02\text{E-}03$	$9.01\text{E-}03 \pm 2.17\text{E-}03$	lower limit
^{153}Tb	^{153}Dy	$2.89\text{E-}02 \pm 4.12\text{E-}03$	$2.75\text{E-}02 \pm 4.48\text{E-}03$	
$^{154m1}\text{Tb}$	$^{154m2}\text{Tb}$	$4.71\text{E-}02 \pm 8.47\text{E-}03$		lower limit
^{155}Tb	^{155}Dy	$1.12\text{E-}01 \pm 1.82\text{E-}02$	$1.08\text{E-}01 \pm 1.98\text{E-}02$	
^{156g}Tb	$^{156m1,m2}\text{Tb}$	$8.37\text{E-}02 \pm 1.47\text{E-}02$		lower limit
^{147}Gd	$^{147A,B}\text{Tb}$, ^{151}Dy	$5.42\text{E-}03 \pm 3.07\text{E-}03$	$5.42\text{E-}03 \pm 3.23\text{E-}03$	
^{149}Gd	$^{149m,g}\text{Tb}$, ^{153}Dy	$1.92\text{E-}02 \pm 3.27\text{E-}03$	$1.90\text{E-}02 \pm 3.41\text{E-}03$	
^{153}Gd	^{153}Tb	$1.62\text{E-}01 \pm 1.82\text{E-}02$	$1.52\text{E-}01 \pm 1.91\text{E-}02$	lower limit
^{146}Eu	^{146}Gd	$6.62\text{E-}03 \pm 1.34\text{E-}03$	$6.62\text{E-}03 \pm 1.47\text{E-}03$	
^{147}Eu	^{147}Gd , ^{151}Tb	$2.63\text{E-}02 \pm 1.99\text{E-}03$	$1.97\text{E-}02 \pm 2.09\text{E-}03$	
^{148}Eu	-	$2.06\text{E-}02 \pm 1.36\text{E-}02$		
^{149}Eu	^{149}Gd	$8.94\text{E-}02 \pm 1.95\text{E-}02$	$8.81\text{E-}02 \pm 2.06\text{E-}02$	
^{153}Sm	^{153}Pm	$7.53\text{E-}03 \pm 1.25\text{E-}03$	$7.05\text{E-}03 \pm 1.30\text{E-}03$	

Isotop	Vorläufer	σ_{unkorr} [mb]	σ_{korrr} [mb]	Bemerkungen
^{143}Pm	$^{143m,g}\text{Sm}$	$1.68\text{E-}01 \pm 1.73\text{E-}02$	$1.05\text{E-}01 \pm 1.88\text{E-}02$	lower limit
^{144}Pm	-	$1.26\text{E-}01 \pm 1.57\text{E-}02$		
^{148m}Pm	-	$6.37\text{E-}02 \pm 8.52\text{E-}03$		
^{149}Pm	^{149}Nd	$4.67\text{E-}02 \pm 7.84\text{E-}03$		
^{150}Pm	-	$4.42\text{E-}02 \pm 8.33\text{E-}03$		
^{151}Pm	^{151}Nd	$5.67\text{E-}03 \pm 1.19\text{E-}03$	$5.63\text{E-}03 \pm 1.29\text{E-}03$	
^{147}Nd	^{147}Pr	$3.46\text{E-}02 \pm 4.17\text{E-}03$	$3.39\text{E-}02 \pm 4.44\text{E-}03$	
^{142g}Pr	^{142m}Pr	$1.09\text{E-}01 \pm 1.45\text{E-}02$		voll kum.
^{134}Ce	$^{134A,B}\text{Pr}$	$1.58\text{E-}02 \pm 3.77\text{E-}03$	$1.56\text{E-}02 \pm 4.10\text{E-}03$	voll kum.
^{135g}Ce	$^{135m}\text{Ce}, ^{135}\text{Pr}$	$2.47\text{E-}02 \pm 3.12\text{E-}03$	$2.33\text{E-}02 \pm 3.25\text{E-}03$	
^{137g}Ce	$^{137m}\text{Ce}, ^{137}\text{Pr}$	$7.35\text{E-}02 \pm 9.11\text{E-}03$	$5.93\text{E-}02 \pm 9.90\text{E-}03$	
^{137m}Ce	-	$7.16\text{E-}02 \pm 1.99\text{E-}02$		voll kum.
^{139g}Ce	$^{139m}\text{Ce}, ^{139}\text{Pr}$	$1.17\text{E-}02 \pm 1.10\text{E-}02$	$9.90\text{E-}02 \pm 1.17\text{E-}02$	
^{141}Ce	^{141}La	$3.27\text{E-}02 \pm 3.81\text{E-}03$	$3.14\text{E-}02 \pm 4.01\text{E-}03$	
^{143}Ce	^{143}La	$3.19\text{E-}03 \pm 5.84\text{E-}04$	$3.15\text{E-}03 \pm 6.08\text{E-}04$	
^{135}La	^{135g}Ce	$1.07\text{E-}01 \pm 1.85\text{E-}02$	$8.18\text{E-}02 \pm 2.01\text{E-}02$	
^{140}La	^{140}Ba	$4.53\text{E-}03 \pm 6.73\text{E-}04$	$4.51\text{E-}03 \pm 7.16\text{E-}04$	

2.2 Bestrahlung bei $E = B + 25\text{MeV}$

2.2.1 VAU3

Isotop	Vorläufer	σ_{unkorr} [mb]	σ_{korrr} [mb]	Bemerkungen
^{87g}Y	$^{87m}\text{Y}, ^{87g}\text{Zr}$	$4.52\text{E-}01 \pm 7.55\text{E-}02$	$1.18\text{E-}01 \pm 1.10\text{E-}01$	
^{87m}Y	^{87g}Zr	$8.72\text{E-}01 \pm 1.98\text{E-}01$	$8.24\text{E-}01 \pm 1.99\text{E-}01$	
^{88}Y	^{88}Zr	$1.88\text{E+}00$	$1.87\text{E+}00 \pm 3.22\text{E-}01$	
^{92}Y	^{92}Sr	$2.15\text{E+}00 \pm 4.38\text{E-}01$	$1.70\text{E+}00 \pm 4.43\text{E-}01$	
^{93}Y	^{93}Sr	$1.24\text{E+}00 \pm 3.47\text{E-}01$	$1.15\text{E+}00 \pm 3.47\text{E-}01$	
^{169g}Lu	$^{169m}\text{Lu}, ^{169}\text{Hf}$	$1.81\text{E+}00 \pm 3.66\text{E-}01$	$1.59\text{E+}00 \pm 3.67\text{E-}01$	voll kum.
^{170}Lu	^{170}Hf	$2.47\text{E+}00 \pm 4.53\text{E-}01$	$2.34\text{E+}00 \pm 4.54\text{E-}01$	voll kum. voll kum.
^{171g}Lu	$^{171m}\text{Lu}, ^{171}\text{Hf}$	$3.21\text{E+}00 \pm 5.64\text{E-}01$	$2.72\text{E+}00 \pm 5.68\text{E-}01$	
^{172g}Lu	^{172m}Lu	$1.08\text{E+}00 \pm 2.08\text{E-}01$		
^{173}Lu	^{173}Hf	$2.83\text{E+}00 \pm 4.56\text{E-}01$	$2.04\text{E+}00 \pm 4.69\text{E-}01$	
^{166}Yb	$^{166m1,m2,g}\text{Lu}$	$1.25\text{E+}00 \pm 2.04\text{E-}01$	$1.18\text{E+}00 \pm 2.04\text{E-}01$	voll kum.
^{169g}Yb	$^{169m}\text{Yb}, ^{169g}\text{Lu}$	$2.69\text{E+}00 \pm 4.28\text{E-}01$	$2.10\text{E+}00 \pm 4.31\text{E-}01$	
^{163}Tm	^{163}Yb	$1.57\text{E+}00 \pm 3.74\text{E-}01$	$1.50\text{E+}00 \pm 3.74\text{E-}01$	
^{165}Tm	^{165}Yb	$3.85\text{E+}00 \pm 8.25\text{E-}01$	$3.29\text{E+}00 \pm 8.27\text{E-}01$	
^{166}Tm	^{166}Yb	$2.31\text{E+}00 \pm 5.01\text{E-}01$	$2.14\text{E+}00 \pm 5.02\text{E-}01$	
^{167}Tm	^{167}Yb	$6.41\text{E+}00 \pm 1.24\text{E+}00$	$4.54\text{E+}00 \pm 1.26\text{E+}00$	
^{158}Er	^{158}Tm	$9.53\text{E-}02 \pm 4.79\text{E-}02$	$9.37\text{E-}02 \pm 4.79\text{E-}02$	
^{160}Er	^{160}Tm	$1.01\text{E+}00 \pm 1.58\text{E-}01$	$9.44\text{E-}01 \pm 1.58\text{E-}01$	
^{161}Er	^{161}Tm	$1.64\text{E+}00 \pm 2.65\text{E-}01$	$1.33\text{E+}00 \pm 2.65\text{E-}01$	
^{160m}Ho	^{160}Er	$6.28\text{E-}01 \pm 6.68\text{E-}02$	$3.27\text{E-}01 \pm 7.81\text{E-}02$	lower limit voll kum.
^{161g}Ho	$^{161m}\text{Ho}, ^{161}\text{Er}$	$5.59\text{E+}00 \pm 8.27\text{E-}01$	$3.23\text{E+}00 \pm 8.79\text{E-}01$	
^{162m}Ho	-	$4.62\text{E-}01 \pm 1.54\text{E-}01$		
^{152}Dy	$^{152A,B}\text{Ho}$	$6.26\text{E-}02 \pm 1.42\text{E-}02$	$6.25\text{E-}02 \pm 1.42\text{E-}02$	
^{153}Dy	$^{153A,B}\text{Ho}$	$1.59\text{E-}01 \pm 3.56\text{E-}02$	$1.58\text{E-}01 \pm 3.56\text{E-}02$	
^{155}Dy	^{155}Ho	$9.57\text{E-}01 \pm 1.95\text{E-}01$	$9.00\text{E-}01 \pm 1.96\text{E-}01$	
^{157}Dy	^{157}Ho	$2.28\text{E+}00 \pm 4.13\text{E-}01$	$1.65\text{E+}00 \pm 4.59\text{E-}01$	
^{150A}Tb	$^{150}\text{Dy}, ^{154A}\text{Ho}$	$3.154\text{E-}02 \pm 1.95\text{E-}02$	$3.04\text{E-}02 \pm 1.95\text{E-}02$	lower limit lower limit lower limit
^{151g}Tb	$^{154m}\text{Tb}, ^{151}\text{Dy}$	$2.78\text{E-}01 \pm 5.92\text{E-}02$	$2.72\text{E-}01 \pm 5.92\text{E-}02$	
^{152g}Tb	$^{152m}\text{Tb}, ^{152}\text{Dy}$	$6.15\text{E-}01 \pm 1.41\text{E-}01$	$5.58\text{E-}01 \pm 1.41\text{E-}01$	
^{153}Tb	^{153}Dy	$1.31\text{E+}00 \pm 2.20\text{E-}01$	$1.20\text{E+}00 \pm 2.22\text{E-}01$	
^{154g}Tb	$^{154m1}\text{Tb}$	$3.40\text{E-}01 \pm 4.86\text{E-}02$	$1.80\text{E-}01 \pm 5.14\text{E-}02$	
$^{154m1}\text{Tb}$	$^{151m2}\text{Tb}$	$1.25\text{E+}00 \pm 2.30\text{E-}01$		
^{155}Tb	^{155}Dy	$2.74\text{E+}00 \pm 5.00\text{E-}01$	$2.27\text{E+}00 \pm 5.14\text{E-}01$	
^{156g}Tb	$^{156m1,m2}\text{Tb}$	$1.12\text{E+}00 \pm 2.15\text{E-}01$		
^{147}Gd	$^{147A,B}\text{Tb}, ^{151}\text{Dy}$	$9.36\text{E-}02 \pm 2.66\text{E-}02$	$9.33\text{E-}02 \pm 2.66\text{E-}02$	
^{149}Gd	$^{149m,g}\text{Tb}, ^{153}\text{Dy}$	$6.87\text{E-}01 \pm 1.60\text{E-}01$	$6.75\text{E-}01 \pm 1.60\text{E-}01$	
^{151}Gd	$^{151m,g}\text{Tb}$	$2.91\text{E+}00 \pm 1.49\text{E+}00$	$2.83\text{E+}00 \pm 1.45\text{E+}00$	
^{153}Gd	^{153}Tb	$2.32\text{E+}00 \pm 5.88\text{E-}01$	$5.22\text{E+}00 \pm 5.89\text{E-}01$	

Isotop	Vorläufer	σ_{unkorr} [mb]	σ_{korr} [mb]	Bemerkungen
¹⁴⁵ Eu	^{145m,g} Gd, ^{149g} Tb	$1.92E-01 \pm 3.89E-02$	$1.89E-01 \pm 3.89E-02$	$\sigma_{prec} = 0$
¹⁴⁶ Eu	¹⁴⁶ Gd	$5.09E-01 \pm 1.08E-01$		
¹⁴⁷ Eu	¹⁴⁷ Gd, ¹⁵¹ Tb	$9.30E-01 \pm 2.16E-01$	$9.17E-01 \pm 2.16E-01$	
¹⁴⁸ Eu	-	$9.94E-01 \pm 2.01E-01$		
¹⁴⁹ Eu	¹⁴⁹ Gd	$2.37E+00 \pm 4.86E-01$	$2.36E+00 \pm 4.86E-01$	
¹⁵³ Sm	¹⁵³ Pm	$6.15E-02 \pm 1.10E-02$	$6.12E-02 \pm 1.10E-02$	
¹⁴³ Pm	^{143m,g} Sm	$3.03E+00 \pm 6.28E-01$	$2.76E+00 \pm 6.30E-01$	lower limit
¹⁴⁴ Pm	-	$2.49E+00 \pm 5.52E-01$		
¹⁴⁶ Pm	-	$1.95E+00 \pm 5.93E-01$		
^{148g} Pm	^{148m} Pm	$4.66E-02 \pm 1.14E-02$	$4.64E-02 \pm 1.14E-02$	
^{148m} Pm	-	$5.26E-01 \pm 1.19E-01$		
¹⁴⁹ Pm	¹⁴⁹ Nd	$3.24E-01 \pm 6.93E-02$	$3.14E-01 \pm 6.93E-02$	
¹⁵⁰ Pm	-	$9.51E-02 \pm 2.78E-02$		
¹⁵¹ Pm	¹⁵¹ Nd	$2.94E-02 \pm 6.61E-03$		
¹³⁸ Nd	¹³⁸ Pm	$3.89E-01 \pm 8.96E-02$	$3.85E-01 \pm 8.96E-02$	lower limit
^{139m} Nd	-	$6.52E-01 \pm 8.64E-02$		
¹⁴⁷ Nd	¹⁴⁷ Pr	$1.82E+00 \pm 4.33E-01$	$1.72E+00 \pm 4.33E-01$	
^{138m} Pr	-	$1.67E+00 \pm 2.81E-01$		lower limit
¹³⁹ Pr	^{139m,g} Nd	$4.50E+00 \pm 8.46E-01$	$3.46E+00 \pm 8.52E-01$	voll kum.
^{142g} Pr	^{142m} Pr	$1.65E+00 \pm 2.69E-01$		
¹³² Ce	¹³² Pr	$1.58E-01 \pm 3.29E-02$	$1.57E-01 \pm 3.29E-02$	lower limit
^{133g} Ce	¹³³ Pr	$3.54E-01 \pm 6.08E-02$		
¹³⁴ Ce	^{134A,B} Pr	$1.15E+00 \pm 2.05E-01$	$1.10E+00 \pm 2.05E-01$	voll kum.
^{135g} Ce	^{135m} Ce, ¹³⁵ Pr	$1.80E+00 \pm 2.88E-01$	$1.60E+00 \pm 2.89E-01$	
^{137g} Ce	^{137m} Ce, ¹³⁷ Pr	$1.81E+00 \pm 3.45E-01$	$0.00E+00 \pm 0.00E+00$	voll kum.
^{137m} Ce	-	$2.73E+00 \pm 6.69E-01$		
^{139g} Ce	^{139m} Ce, ¹³⁹ Pr	$4.33E+00 \pm 1.04E+00$	$1.75E+00 \pm 1.08E+00$	
¹⁴¹ Ce	¹⁴¹ La	$3.92E-01 \pm 6.45E-02$	$3.85E-01 \pm 6.45E-02$	
¹⁴³ Ce	¹⁴³ La	$3.37E-02 \pm 6.15E-03$	$3.35E-02 \pm 6.15E-03$	
^{132g} La	¹³² Ce, ^{132m} La	$9.82E-01 \pm 2.08E-01$	$8.38E-01 \pm 2.08E-01$	
^{133g} La	^{133m,g} Ce	$3.44E+00 \pm 9.02E-01$	$2.92E+00 \pm 9.02E-01$	
¹³⁵ La	^{135g} Ce	$4.15E+00 \pm 1.00E+00$	$3.44E+00 \pm 1.00E+00$	
¹⁴⁰ La	¹⁴⁰ Ba	$5.36E-02 \pm 1.36E-02$	$5.36E-02 \pm 1.36E-02$	

3 Schwerpunkte der Isotopenverteilungen

In der folgenden Tabelle sind:

- $\langle A \rangle_Z^{prim.}$: mit REAK berechnete Minima der Potentialenergiefläche
 $\langle A \rangle_Z^{sek.}$: experimentell bestimmte Schwerpunkte der Massenverteilungen
 $\langle \nu \rangle$: missing mass

Die berechneten Werte für $\langle A \rangle_Z^{prim.}$ waren für beide Energien gleich.

Die Werte für Sm und Ho sind abgeschätzt, da jeweils nur ein Isotop nachgewiesen werden konnte. Eine rechnerische Anpassung der Isotopenverteilung war deshalb nicht möglich.

Element	Z	$\langle A \rangle_Z^{prim.}$	$\langle A \rangle_Z^{sek.}$ für E = B	$\nu_{E=B}$	$\langle A \rangle_Z^{sek.}$ für E = B + 25 MeV	$\nu_{E=B+25}$
Y	39	94	90.6 ± 0.8	3.4	90.1 ± 0.8	3.9
La	57	139	135.3 ± 0.3	3.7	134.4 ± 0.7	4.6
Ce	58	141	137.8 ± 0.5	3.2	137.0 ± 0.7	4.0
Pr	59	144	140.8 ± 0.5	3.2	139.6 ± 0.5	4.4
Nd	60	146	143.2 ± 0.5	2.8	142.1 ± 1.3	3.9
Pm	61	149	145.7 ± 0.3	3.3	144.9 ± 0.7	4.1
Sm	62	151	148.3 ± 1.5	2.7	147.8 ± 1.5	3.2
Eu	63	154	150.7 ± 0.5	3.3	149.3 ± 1.2	4.7
Gd	64	156	152.7 ± 0.5	3.3	152.0 ± 0.7	4.0
Tb	65	159	155.7 ± 0.8	3.3	155.0 ± 0.7	4.0
Dy	66	161	159.3 ± 0.5	1.7	157.2 ± 1.3	3.8
Ho	67	164	161.5 ± 1.5	2.5	160.5 ± 1.5	3.5
Er	68	166	163.8 ± 0.6	2.2	163.0 ± 1.0	3.0
Tm	69	169	166.6 ± 0.5	2.4	165.5 ± 0.4	3.5
Yb	70	171	169.5 ± 0.5	1.5	168.2 ± 0.6	2.8
Lu	71	173	172.0 ± 0.8	1.0	171.2 ± 0.5	1.8

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen meinen Dank aussprechen, die zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. J. V. Kratz, möchte ich danken für das interessante und vielseitige Thema sowie für zahlreiche Gespräche, in denen er mit immer neuen Denkanstößen zum Fortgang der Arbeit beigetragen hat. Auch die tatkräftige Mithilfe bei den verschiedenen Strahlzeiten soll nicht unerwähnt bleiben.

Herrn Prof. Dr. G. Herrmann danke ich für die Hinweise zur DIBC-Chemie mit Protactinium, an die ich nach fast dreißig Jahren anknüpfen konnte.

Für die angenehme Zusammenarbeit bei den verschiedenen Strahlzeiten möchte ich mich bei meinen Mainzer und Darmstädter Kollegen Gitta Schausten, Willy Brüchle, Egon Jäger, Peter Klein, Mathias Schädel, Ulrich Scherer und Stefan Zauner bedanken.

Besonderer Dank gilt Willy Brüchle, Mathias Schädel und Gerhard Wirth für die Zeit und Geduld beim Beantworten ungezählter Fragen.

Die Mitarbeiter der mechanischen Werkstatt, wobei insbesondere die Herren U. Krille und G. Lehr zu nennen sind, haben mit viel Engagement und höchster Präzision meine Zeichnungen und Skizzen in funktionsfähige „hardware“ umgesetzt und mir nebenbei ein Gefühl für das technisch Machbare vermittelt.

Herrn N. Trautmann danke ich für seine stetige Hilfsbereitschaft im Zusammenhang mit der „Pipserei“ sowie für Rat und Hilfe bei der Entwicklung der DIBC-Chemie. In diesem Zusammenhang geht mein Dank auch an Ute Scherer für das Aufnehmen von IR- und NMR-Spektren der verschiedenen DIBC-Proben und an Axel Schönfeld für die Messung der Dielektrizitätskonstanten und das geduldige Erklären der zugehörigen Theorie.

Vielen Dank auch an die Firma Karl Späh GmbH & Co. KG für zahlreiche kostenlose Musterdichtungen.

Der gesamten Reaktormannschaft, angefangen mit den Pensionären: Betriebsleiter i. R. H. Menke und Operateur i. R. H. Herter, ferner dem Betriebsleiter N. Trautmann und den Operateuren W. J. Krebs, H. Kronenburg, B. Nimke und K. Pahlen gilt mein Dank für die pünktliche Ausführung aller Bestrahlungswünsche.

Für die Bereitstellung der umfangreichen Meßelektronik, die Einstellung der Detektoren und die Einführung in das Meßsystem auf der μ -PDP danke ich Mathias Mendel und Norbert Wiehl, die mir, ebenso wie Andreas Wöhr, bei allen auftretenden elektronischen und Computerproblemen mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ulrich Scherer und Peter Zimmermann danke ich für die Einführung in die „Heavy Element Chemistry“ sowie für das gute Klima. Vielen Dank auch an Edmar Stiel für zahlreiche Fahrten und Transporte von und zur GSI.

Den Mitgliedern der Gruppe von Prof. H. Backe am Institut für Physik danke ich für die freundliche Aufnahme und die Möglichkeit, die dortige Verbindung zur IBM der GSI zu nutzen, und auf diese Weise viel Benzin, Zeit, Nerven, und Reisekosten einzusparen.

Wesentlichen Anteil an der Fertigstellung dieser Arbeit hatten Frau E. Rochholz und Herr K.-H. Gläsel, denen ich danke für das sorgfältige Anfertigen zahlreicher Abbildungen in einer für den Leser übersichtlichen Form.

Für das sorgfältige und kritische Redigieren der Arbeit und den Kampf gegen Monster- und Schachtelsätze gebührt mein Dank Wolf J. Krebs, Andreas Wöhr und Peter Zimmermann.

Der Studienstiftung des Deutschen Volkes danke ich für die großzügige Unterstützung während des Studiums. Gerne erinnere ich mich in diesem Zusammenhang an die geselligen Abende im Hause meines Vertrauensdozenten Herrn Prof. Dr. G. Herrmann.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Großeltern, Katharina und Eduard Will, bedanken, die mir das Studium der Chemie ermöglicht haben.

